

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

**SZORPCIÓS KÖLCSÖNHATÁSOK KOHERENS
RENDSZEREKBEN**

NAGYNÉ LÁSZLÓ KRISZTINA

**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI
EGYETEM
FIZIKAI KÉMIA TANSZÉK**

2005

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm Zrínyi Miklós tanszékvezetőmnek szakmai és munkatársi támogatását valamint megértő segítőkézségét, hogy a lehetőségekhez képest optimális körülmények között dolgozhattam.

Köszönettel tartozom itthoni és külföldi kollegáimnak, szerzőtársaimnak, hogy a közös eredmények értelmezésével, a „mozaikok helyrerakásával” segítségemre voltak. Tombácz Etelka, Vargáné Josepovits Katalin, Marthi Katalin és Filipcsei Genovéva a kémiai és morfológiai vizsgálatokban, Tóth József, Pászli István és Andrzej Dąbrowski a modellszámításokban, Françoise Ehrburger-Dolle, Erik Geissler és Cyrille Rochas a grenoble-i szinkrotronban folytatott SAXS mérésekben voltak munkatársaim. Köszönöm Pálinkás János igen hasznos szakmai tanácsait.

A nagy türelmet és precizitást igénylő kísérleti munkában Fülöp Emese, Kosik Katalin és Bosznai György segítése volt pótolhatatlan.

Hálával tartozom Csibi Edinának gyors és önzetlen technikai segítségéért.

A BME Fizikai Kémia Tanszék sok munkatársától kaptam támogatást, melyet ezúton is szeretnék megköszönni.

Köszönöm környezetem türelmét és végül, de nem utolsó sorban, barátaim bátorítását és kitartó biztatását. Ezért is szeretném ezt a munkát nekik ajánlani.

Budapest, 2005. február

Bevezetés

A kohezív (koherens) rendszerek közös tulajdonsága, hogy a szubmikroszkópikus diszkontinuitásokat tartalmazó alkotóelemekből állnak. Ezek halmazállapota változhat és ennek megfelelően különböző géleket vizsgálhatunk. Értekezésemben xerogélek és a liogélek számos előállítási lehetőségét és új tulajdonságait mutatom be. Közös bennük, hogy mindkét rendszer rendkívül nagy diszperzitásfokkal bír, ezért nagy a fajlagos felületük és/vagy szorpciós kapacitásuk.

Az értekezés első fele egy hagyományos koherens rendszer, a merevnek tekintett mikropórusos aktív szén felület*kémiával* kapcsolatos jelenségeit vizsgálja, míg a második részben egy újnak mondható, a környezeti változásokra igen érzékenyen reagáló ún. rezponzív rugalmas hidrogél kölcsönhatásaival foglalkozom.

Nagy diszperzitásfokú rendszereket pl. aprítással, diszpergálással hozhatunk létre. Így állítottam elő az aktív szeneket a megfelelő prekursorból. Elemi építőköveiből felépítve, szol-gél eljárással, megfelelő módon vezetett polimerizációval állítottuk elő a hidrogéleket. A kétfajta gél fizikai, kémiai és fizikai-kémiai tulajdonságkészlete miatt a környezetével eltérő és/vagy hasonló mechanizmusok alapján lép kölcsönhatásba. A kétfajta nagy szorpciós kapacitású gél és (nem egyszer azonos) környezetei között sokszor azonos kísérleti módszerekkel feltárt kölcsönhatások a tanulmányozott rendszerek környezetvédelmi alkalmazásaiban hasznosíthatók.



Tartalom

| | |
|--|-----|
| Köszönetnyilvánítás | i |
| Bevezetés | ii |
| Tartalom | iii |
| Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén | |
| C1 Irodalmi összefoglaló és célkitűzés | 1 |
| C1.1 A prekursor | 3 |
| C1.2 Az aktív szenek előállítása | 4 |
| C1.3 Az aktív szenek tulajdonságai | 5 |
| C1.3.1 Pórusszerkezet és morfológia | 5 |
| C1.3.2 Felületkémia, a szén amfoter karaktere | 7 |
| C1.3.3 Sav/bázis tulajdonságok | 9 |
| C1.4 A szénfelületek oxidatív utókezelése | 12 |
| C1.5 Kölcsönhatások vizes közegben | 14 |
| C1.5.1 Az aktív szén – víz kölcsönhatás | 14 |
| C1.5.2 Adsorpció híg vizes oldatokból | 15 |
| C1.6 Aktív szenek vizsgálati módszerei | 18 |
| C1.7 Célkitűzés | 20 |
| C2 Kísérleti rész | 21 |
| C2.1 Aktív szenek előállítása | 21 |
| C2.2 Felületmódosítás | 21 |
| C2.3 Vizsgálati módszerek | 22 |
| C2.3.1 Morfológia | 22 |
| C2.3.1.1 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) | 22 |
| C2.3.1.2 Nitrogéngőz-adszorpció | 22 |
| C2.3.1.3 Sűrűség | 23 |
| C2.3.1.4 Kisszögű röntgenszórás (SAXS) | 23 |
| C2.3.2 A szénfelület kémiai tulajdonságai | 24 |
| C2.3.2.1 Röntgengerjesztéses fotoelektron-spektroszkópia (XPS) | 24 |
| C2.3.2.2 pH, pH_{PZC} | 26 |
| C2.3.2.3 Felületi funkciós csoportok meghatározása Böhm-titrálással | 26 |
| C2.3.3 Adszorpciós vizsgálatok | 26 |
| C2.3.3.1 Vízgőzadszorpció | 26 |
| C2.3.3.2 Formaldehid szorpciója kontrollált páratartalmú térből | 26 |
| C2.3.3.3 Hígoldat adszorpciós vizsgálatok | 27 |
| C3 Eredmények és értelmezésük | 28 |
| C3.1 Az APET és APAN minta jellemzése | 28 |
| C3.1.1 Morfológia | 28 |
| C3.1.2 Felületkémiai tulajdonságok | 30 |
| C3.1.2.1 XPS (vízmentes körülmények) | 30 |
| C3.1.2.2 Sav/bázis tulajdonságok vizes szuszpenzióban | 31 |
| C3.2 Módosított felületű szenek | 32 |
| C3.2.1 Morfológia | 32 |
| C3.2.2 Felületkémiai tulajdonságok | 39 |
| C3.3 A felületkémiai különbségek hatása közel azonos morfológiájú szenek kölcsönhatásaiban | 43 |
| C3.3.1 Adszorpció gőzfázisból | 43 |
| C3.3.1.1 Nitrogéngőz-adszorpció | 43 |
| C3.3.1.2 Vízgőz-adszorpció | 45 |
| C3.3.1.3 Adszorpció formaldehid – víz biner gőzelegyből | 47 |
| C3.3.2 Adszorpció folyadékfázisból – Kölcsönhatások híg vizes oldatokban | 50 |
| C4 Összefoglalás – Új eredmények | 55 |
| C5 Irodalomjegyzék | 59 |
| C6 A Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén rész alapjául szolgáló közlemények | 62 |

Kölcsönhatások hidrogélekben

| | | |
|----------|---|-----|
| G1 | Irodalmi összefoglaló és célkitűzés | 64 |
| G1.1 | Polimergélek tulajdonságai | 64 |
| G1.2 | Korlátolt elegyedés hidrogélekben | 70 |
| G1.3 | A vízben oldott anyagok hatása a gélkollapszusra | 72 |
| G1.3.1 | Kölcsönhatás aromás molekulákkal | 73 |
| G1.4 | Szabályozott hatóanyagleadás- és felvétel | 74 |
| G1.5 | Célkitűzés | 76 |
| G2 | Kísérleti rész | 77 |
| G2.1 | A PNIPA gél előállítás | 77 |
| G2.2 | Vizsgálati módszerek | 77 |
| G2.2.1 | Rugalmassági modulusz mérése | 77 |
| G2.2.2 | A duzzadásfok meghatározása | 78 |
| G2.2.3 | Hígoldat-adszorpció | 78 |
| G2.2.4 | Dinamikus fényszórás (DLS) | 79 |
| G2.2.5 | Kisszögű röntgenszórás (SAXS) | 79 |
| G2.2.6 | Mikrokolorimetria | 79 |
| G3 | Eredmények és értelmezésük | 80 |
| G3.1 | A PNIPA – víz biner rendszerek vizsgálata | 80 |
| G3.1.1 | A jóoldószer állapot | 80 |
| G3.1.2 | A hőmérséklet-indukált fázisátalakulás | 83 |
| G3.2 | PNIPA – víz – fenol terner rendszerek | 89 |
| G3.2.1 | Mechanikai tulajdonságok | 90 |
| G3.2.2 | Duzzadási vizsgálatok vizes fenololdatokban | 93 |
| G3.2.2.1 | Nemegyensúlyi körülmények | 93 |
| G3.2.2.2 | Egyensúlyi állapot | 93 |
| G3.2.3 | Szorpció vizes fenololdatokból | 97 |
| G3.2.4 | DLS vizsgálatok | 98 |
| G4 | Összefoglalás – Új eredmények | 105 |
| G5 | Irodalomjegyzék | 107 |
| G6 | A Kölcsönhatások hidrogélekben rész alapjául szolgáló közlemények | 109 |
| | A kandidátusi fokozat megszerzése óta megjelent egyéb közlemények | 110 |

C Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

C1 Irodalmi összefoglaló és célkitűzés



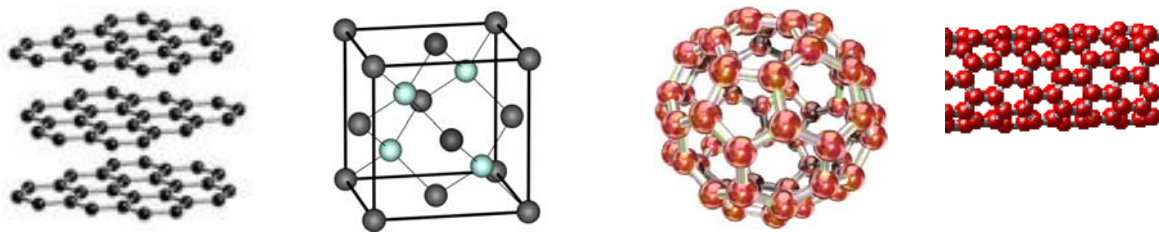
C1. ábra Az ókori Egyiptomban már használták a faszenet orvosi célra

Már az ókori egyiptomiak is felismerték az elszenesített fa különleges képességét, hogy képes megkötni a kellemetlen íz- és szaganyagokat: víztároló edényeiket faszénnel vonták be. Egyiptomban már időszámításunk előtt 1550-ben alkalmaztak faszenet orvosi célra. Az ókori hinduk is kihasználták a faszén víztisztító tulajdonságát [Cheremishinoff 1978]. A faszén ill. az aktív szenek felhasználása a víztisztításban a legrégebbi kémiai technológiák egyike. Számos ókori leírás tanúskodik arról, hogy élelmiszerek, így a gabonafélék, mustár, tej, olaj, bor stb. kellemetlen szagát, ízét, színét elszenesített fával javították.

Az azóta eltelt három és fél évezred folyamán az aktív szenekkel kapcsolatos kutatásoknak a legnagyobb lendületet sajnálatos módon az I. világháborúban alkalmazott harci gázok elleni védekezés igénye adta [Cooney 1980].

Különleges pórusszerkezetének és sokoldalúságának köszönhetően az aktív szenet napjainkban nemcsak szorpciós elven működő elválasztási folyamatokban használják széleskörűen, hanem többek között katalizátorként, annak hordozójaként vagy membránként is. Vannak olyan szenek, melyeknek különösen kiemelkedő az elektromos és hővezető képessége, vagy hőmérséklet- és korrózióállósága. A szén újabb megjelenési formáinak felfedezése és a szénszerkezet pontosabb megismerése az alkalmazási lehetőségek újabb távlatait tárta fel olyan látszólag távoleső területeken, mint pl. az anyagtudományok, az orvosbiológia – gyógyászat vagy a közegészségügy [Harris 2003].

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén



C2. ábra A szén módosulatai.

A fullerént 1985-ben (*Kroto*), a nanocsövet 1991-ben (*Iijima*) írta le először

Egyre nagyobb és indokolt az a társadalmi nyomás, amely elvárja, hogy a tudományos kutatások hozzájáruljanak az életminőség javításához, ezen belül a folytonosan növekvő ivóvízellátás vagy magas színvonalú környezetellenőrzés biztosításához. Ez utóbbi nemcsak a gáz- vagy folyadék halmazállapotú káros anyagok kibocsátásának visszafogását célozza, hanem a szilárd hulladékok mennyiségének csökkentését is. (A felderítetlen és/vagy felszámolatlan ipari hulladéklerakók száma Magyarországon is jelentős.) A veszélyes anyagok környezeti terjedésének megakadályozásában a szenek kiemelkedő fontossággal bírnak. Globális méretű a széndioxid kibocsátás ill. a tiszta tüzelőanyagok biztonságos tárolásának problémája, melyeknek megoldásában a szenek vezető szerepet kapnak.

Az aktív szenek „aktivitását” nagy fajlagos felületük és az azt biztosító komplex pórus-szerkezet valamint a felület kémiai heterogenitása okozza. A szén sokoldalúsága ellenére is alapvető kérdés, hogy adott feladat megoldására a legmegfelelőbb tulajdonságú szenet alkalmazzuk. Bár az ezen tulajdonságokat befolyásoló tényezők nagyvonalakban ismertek, adott alapanyagból adott feladatra alkalmas szén előállítása komoly feladat. A nyersanyag tulajdonságai és a szén előállítására használt eljárások együttesen alakítják ki a végső tulajdonságokat és így az alkalmazhatóságot.

A nanoszerkezetű szilárd anyagban végbemenő akár egyensúlyi, akár dinamikus folyamatokat alapvetően befolyásolja a pórusos mátrix morfológiája és geometriai rendezetlensége. Nemcsak a nanoszerkezet komplex, makro-, mezo- és mikroszintű morfológiája, hanem annak felületkémiaja is meghatározó szerepet játszik az elválasztástechnikai, katalitikus, stb. folyamatokban. A siker kulcsa a szénfelület molekuláris szintű, kémiai tulajdonságainak megfelelő kialakítása. A szenek fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságai, tehát alkalmazási lehetőségeik is, szorosan összefonódnak. Néhány újabb keletű példa: az ún. monolit szeneknél a gyors anyagtranszport és szelektív elválasztásra optimált porozitás egyszerű technikai kivitellel párosítható; a felületkezelésre alkalmas, impregnálható széntextíliák

nemcsak védőruházatként, hanem a gyógyászatban antibakteriális hatású sebkötőzőként is hasznosíthatók.

Az aktív szenekről szóló irodalom igen szerteágazó. A téma aktualitásának egyik bizonyítéka a különböző részterületek legújabb eredményeit tárgyaló monográfiák rendszeres megjelenése [*Kinoshita* 1988, *Leon* 1994, *Radovic* 1994, *Radovic* 2001, *Bandosz* 2003].

A következő összefoglalás az értekezés szempontjából leglényegesebb ismeretek tömörnek és rövidnek szánt áttekintése.

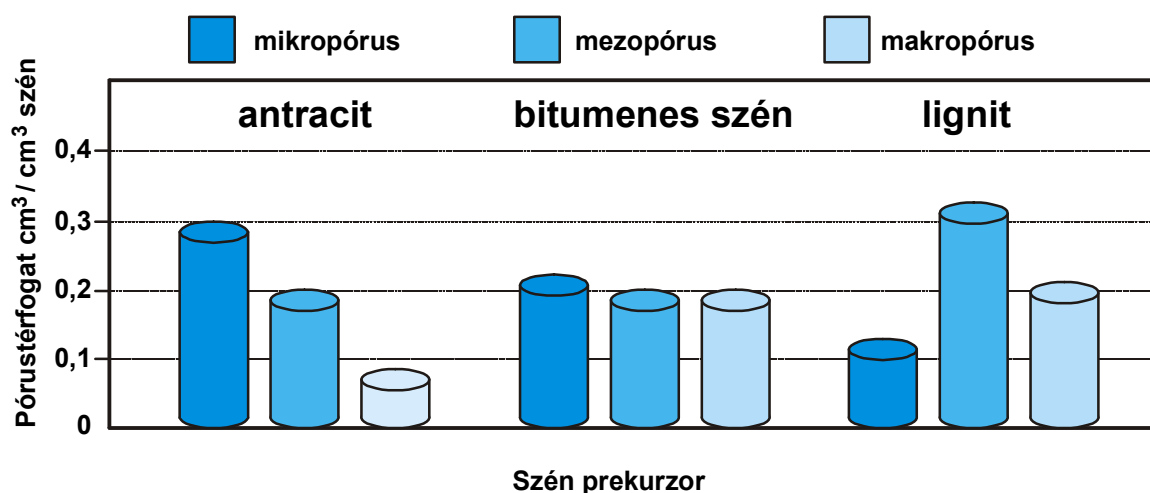
C1.1 A prekurzor

Aktív szén előállítására gyakorlatilag bármilyen széntartalmú anyag felhasználható [*Wigmans* 1989, *Wilson* 1981]. A nagy mennyiségben alkalmazott szenek előállításához olcsó, könnyen hozzáférhető kiindulási anyagok és egyszerű eljárások szükségesek, hiszen az előállítási költségek alapvetően meghatározzák a piaci keresletet. Természetben előforduló olcsó anyagok és hulladékok egyaránt jók erre a célra. Utóbbiak további előnye, hogy a szilárd hulladék mennyiségének csökkentésével egyidejűleg energiát is termelnek.

A fosszilis eredetű kőszén, bitumenkocsz, stb. mellett legelterjedtebbek az ún. lignocellulóz alapú prekurzorok, gyakran feldolgozási melléktermékek: fák különböző részei, csonthéjas gyümölcsök héja ill. magja, rizshéj, stb. [*Gergova* 1994, *Gonzáles* 1994, *Lussier* 1994, *Várhegyi* 1998, *Grzyb* 2004, *Onyestyák* 2004]. Ezen nyersanyagok népszerűsége nagy széntartalmuk mellett viszonylag alacsony szervesetlen hamutartalmuknak és könnyű aktiválhatóságuknak tulajdonítható. Az ásványi anyag tartalom (hamutartalom), mely akár 20% is lehet, számos alkalmazásnál kritikus szempont. A nyersanyag megválasztása determinálja, milyen célokra tudjuk majd felhasználni a keletkező aktív szenet (C3. ábra).

A polimer alapú szenek előnye a kis hamutartalom, így pl. elektronikus eszközökben alkalmazásra kerülő szenek előállítására kiválóak. Az energiatárolásra használt porózus szénmonolitok kiindulási anyaga pl. szintetikus polimerből [*Pekala* 1989]. A szerkezeti anyagként és védőruházatként egyaránt elterjedt szénszálakat is leggyakrabban polimerből állítják elő.

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén



C3. ábra A nyersanyag tulajdonságai determinálják az aktív szén pórusszerkezetét
[Derbyshire 2001]

A hulladék műanyag csomagolóanyagok (pl. egyszer használatos műanyag-palackok) aktív szenné konvertálása kiválthatja a szén prekuzorként is alkalmazott, egyre korlátozottabban rendelkezésre álló fosszilis nyersanyagokat. A nehezen lebomló hulladék mennyiségének csökkentése a szemétkerakóhelyekre nehezedő nyomást is csökkenti: 2000-ben csak Európában 270 000 (!) tonna polietilén-tereftalát (PET) hulladék keletkezett (magyarországi adat sajnos nem áll rendelkezésünkre). A hulladékként is viszonylag tiszta formában rendelkezésre álló használt műanyagok nagy széntartalmuk révén ugyancsak alkalmasak aktív szenek előállítására [László 1999, Parra 2004].

Az aktív szenek regenerálása összetett kérdés. A regenerálás csökkentené a szilárd hulladék mennyiségét, az adszorbeált szennyezőmolekulák nagy része azonban toxikus, ezért az eltávolításukhoz felhasznált aktív szén maga is veszélyes hulladéknak tekinthető. Az olcsó alapanyag és előállítási technológia azért is követelmény, hogy ne legyen szükség a regenerálásra.

C1.2 Aktív szenek előállítása

Az aktív szenek előállítása fizikai vagy kémiai úton lehetséges [Rodriguez-Reinoso 1997, Lillo-Rodenas 2003, Macia-Agullo 2004]. A fizikai aktiválás általában két lépésből áll. Először a prekuzort oxigénmentes (inert) atmoszférában elszenesítik. A prekuzor kémiai összetétele determinálja a kialakuló pórusszerkezetet. Több polimer összehasonlító vizsgálata alapján megállapították, hogy az oxigéntartalmú bomlás-termékek már a pirolízis során belső aktiváló ágensként hatnak. A keletkező közti

termékben kialakuló pórusok térfogata gyakran arányos az oxigéntartalommal [László 2000].

A második lépésben a karbonizált terméket leggyakrabban vízgőz és/vagy CO_2 tartalmú gázeleggyel aktiválják [Rodriguez-Reinoso 1995]. A nyersanyag, a szenesítés hőmérséklete és az aktiválás körülményei (aktiváló ágens, hőmérséklet, kontaktidő) együttesen alakítják ki a pórusszerkezetet. A két említett aktiváló ágens hatása a mikroporozitás alakulására 40 - 50 m% kiégés (burn-off = 100 – kitermelés) eléréséig többé-kevésbé azonos. Vízgőzaktiválásnál a további kiégés újabb mikropórusok kialakulásával jár, míg CO_2 esetén a mikroporozitás csökken.

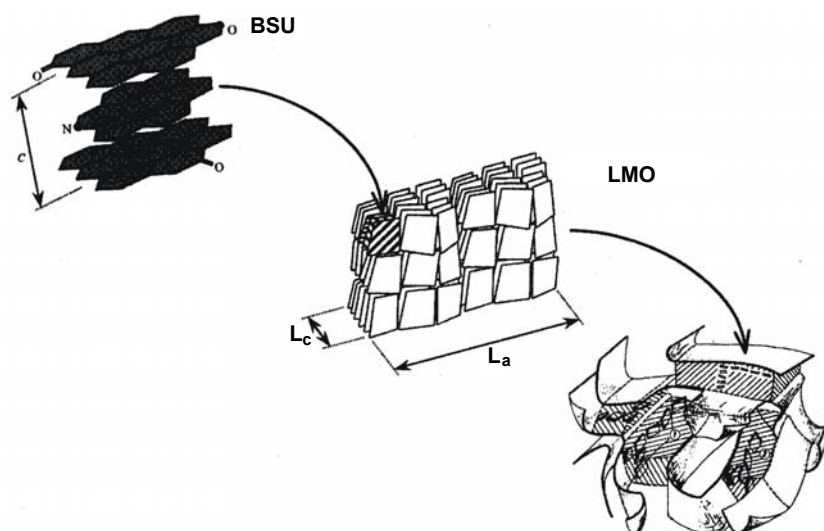
A kémiai aktiválás általában egy lépésben történik. Az alapanyag ilyenkor csaknem kizárólag cellulóz alapú. A kémiai aktiváló szerrel (leggyakrabban H_3PO_4 vagy ZnCl_2 újabban NaOH ill. KOH [Lillo-Rodenas 2003]) impregnált prekuzort inert közegben pirolizálják, majd mosással eltávolítják az impregnálószer maradékát. A cellulóz a kezelés során bekövetkező dehidratálás hatására aromatizálódik és porózus szénváz alakul ki. A kémiai aktiváló ágensek szerepe a vízelvonás mellett a kátrányosodás megelőzése is. A kémiai aktiválás előnye, hogy a kitermelés akár 30%-kal is meghaladhatja a fizikai aktiválását, nincs szükség előzetes karbonizálásra, alacsonyabb a hőmérséklet és jobban szabályozható a pórusszerkezet [Rodriguez-Reinoso 1997].

A megfelelő prekuzorból az előállítás jellegének és körülményeinek gondos megválasztásával ma már kívánság szerinti pórusszerkezetű és pórusméret-eloszlású (tailored) szenek állíthatók elő ipari méretekben is. Ennek eredményeként egyre inkább terjednek a szén alapú molekulaszűrők ill. fizikai elválasztáson (méretkizárás) alapuló szénmembránok.

C1.3 Az aktív szenek tulajdonságai

C1.3.1 Pórusszerkezet és morfológia

A fizikai és/vagy kémiai kezelés hatására a prekuzorban kondenzált aromás régiók alakulnak ki, melyek egymással *közel* párhuzamosan rendeződnek, ezek a rés alakú mikropórusok előfutárai (C4. ábra). A rétegek egymástól mért távolsága a rendezetlenség és a heteroatomok jelenléte miatt nagyobb, mint a grafitra jellemző 0,335 nm. A c irányú *rendezetlenség* az aktív szén turbosztraktikus szerkezete

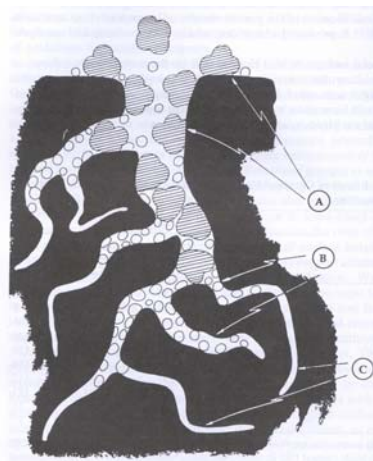


C4. ábra Az aktív szén felépítése. Az elemi szerkezeti egység (BSU) néhány poliaromás molekulából (rétegből) áll, melyek c irányú rendezetlensége adja a szén turbosztrtikus szerkezetét. A BSU-k molekulárisan orientált $L_a \times L_c$ kiterjedésű (LMO) régiókká szerveződnek. Ezekből alakul ki az aktív szén összetett szerkezete [Oberlin 1984].

[Biscoe 1942]. Ezek az elemi szerkezeti egységek (basic structural unit, BSU) lokálisan, molekuláris szinten rendeződnek (local molecular orientation, LMO). Az így képződő LMO-k $L_a \times L_c$ kiterjedtsége, rendezettsége vagy ha úgy tetszik, rendezetlensége, a rétegek d_{002} távolsága és alakja a kiindulási anyag kémiai tulajdonságaitól és a hőkezelés körülményeitől függ [Oberlin 1990]. Az LMO-k háromdimenziós önszerveződése hozza létre az aktív szén komplex szerkezetét (C5. ábra). A szén bonyolult pórusrendszere makro-, mezo- és mikropórusokat hoz létre (C6. ábra). A IUPAC osztályozása szerint az 50 nm-nél szélesebb pórusok a makropórusok, ezek biztosítják a gyors anyagtranszportot a 2 - 50 nm szélességű mezopórusok felé. A nagy hatékonyságú szorpciós folyamatok a mezo- és a 2 nm-nél szűkebb ún. mikropórusokban játszódnak le [Sing 1985].



C5. ábra Gömb alakú koromszemcse turbosztrtikus, réteges szerkezete. Az elemi szerkezeti egységek (BSU) jól megkülönböztethetők [Heidenreich 1968].



C6. ábra Az aktív szén pórusszerkezete
A: külső felület és makropórus, B: mezopórus, C: mikropórus

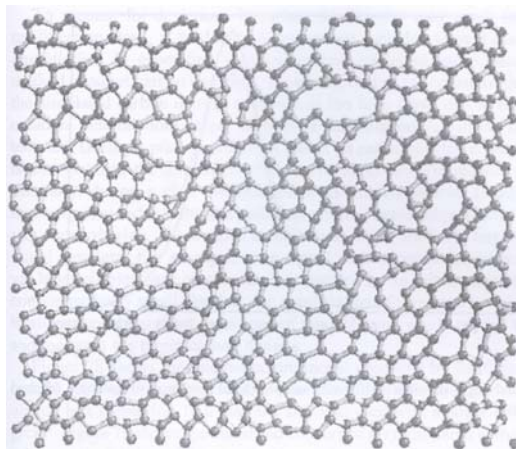
Az aktív szén geometriai heterogenitását a szénszemcsék felületi tagoltsága, a felületi lépcsők, törések és mélyedések valamint a makro-, mezo- és mikropórusok okozzák.

C1.3.2 Felületkémia, a szén amfoter karaktere

Az aktív szenek aktivitásának „titka” felületi heterogenitásukban rejlik. Ennek köszönhetően, szinte minden molekulafajta megtalálja a számára megfelelő kötő- vagy aktív helyet az aktív szén felületén: az aktív szén általános szorbens. A heterogenitásnak nemcsak fizikai (pórusszerkezet, geometriai hibahelyek), hanem kémiai okai is vannak, így a már említett hamutartalom, ill. a szénmátrix elhelyezkedő szénatomjainak eltérő kémiai környezete. Bár az aktív szenek eltérő kémiai tulajdonságaira már korábban felfigyeltek, a szén felületkémiajának jelentősége a 20. század nyolcvanas éveiben a szénhordozós katalizátorok fejlesztése kapcsán került előtérbe.

Az aktív szén keletkezésekor a képződő grafityszerű szerkezeten aktív helyek alakulnak ki, pl. a mikrokrisztallitos szerkezet hibái, diszlokációi kémiaileg aktív helyek (C7. ábra). A síkok szélén lévő telítetlen szénatomokhoz pl. nagyszámú párosítatlan elektron tartozik (C8. ábra). A síkok peremén ill. a síkok belsejében elhelyezkedő szénatomok aránya a 10 - 20%-ot is elérheti [Radovic 1999]. A kémiai heterogenitás azonban leggyakrabban a turbosztraktikus grafitkrisztallitok peremén elhelyezkedő funkciós csoportoktól, felületi szennyezésektől és a hamutartalomtól ered. A közönséges pórusos aktív szenek felületén kevés nem-szén atom, ún. heteroatom található, ez főleg oxigén és hidrogén. Ezek mellett a felület kémiai heterogenitását a szénhez kapcsolódó további heteroatomok, pl. nitrogén, foszfor,

kén, bór, stb. okozhatják, melyek származhatnak a prekursorból, vagy az aktiválás és esetleges utókezelés hatására épülnek be.

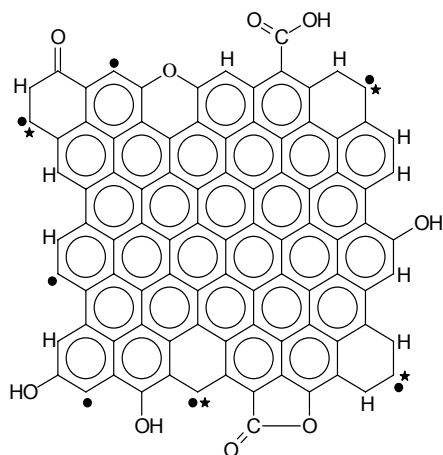


C7. ábra A modell-grafitsíkon jól kivehetők a szerkezeti hibahelyek [O'Malley 1998]

A heteroatomok a szénrel nem-sztöchiometrikus összetételű ún. felületi komplexeket képeznek, melyek koncentrációja és kémiai formája az aktív szén alapanyagától és az előállítási – kezelési eljárásoktól függ. A grafitsíkokba beépülő vagy a turbosztatikus grafitrétegek szélein elhelyezkedő heteroatomok módosítják a szén szorpciós tulajdonságait. A heteroatomokkal pl. a szenek katalitikus aktivitása befolyásolható. A grafitsíkok gerjesztési sávszélessége heteroatomok beépítésével hangolható [Strelko 2000].

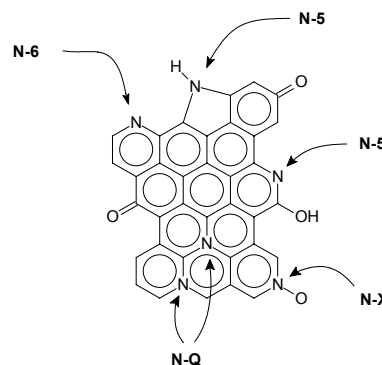
Miután az aktív szén a környezetéből mindennél könnyebben kemisorbeálja az oxigént, O-tartalmú funkciós csoportok mindig találhatók az aktív szén felületén. Az oxigén a leggyakoribb heteroatom, mely a krisztallitok peremén található szénatomokkal a szerves vegyületek analogonjainak megfelelő csoportokat képez. Az aktív szenek szokásos előállítási körülményei nem kedveznek a grafitsíkbeli oxidos szerkezet, a grafitoxid kialakulásának [Kotov 1996]. A kondenzált fázis miatt az azonos és szomszédos rétegeken elhelyezkedő csoportok közötti kölcsönhatások igen jelentősek, ezért e funkciós csoportok viselkedése, a kötések polarizáltsága számottevően eltér a megfelelő egyedi szerves molekulákétól. A felületi kötések ezért a szinguláris energetikai állapotok helyett energetikai eloszlásfüggvénnyel jellemezhetők [Otake 1993, Radovic 1994]. A szenek felületén előforduló leggyakoribb oxigéntartalmú funkciós csoportok közé tartozik a karboxil-, karbonil-, fenol-, kinon- ill. laktoncsoport [Böhm 1966, Donnet 1968]. A C8. ábrán oxigén heteroatomot tartalmazó grafitsík sematikus ábrája látható [Radovic 1999].

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén



C8. ábra Kémiai aktív helyek oxigén heteroatomot tartalmazó aktív szénen.

- : párosítatlan σ elektron;
- ★: síkbeli σ pár +★ lokalizált π -elektron [Radovic 1999]



C9. ábra Nitrogéntartalmú funkciós csoportok lehetséges típusai az aktív szén felületén. N-6: piridin-típus, N-5: pirrol és/vagy piridon típus, N-Q: kvaterner nitrogén, N-X: N-oxidok [Kapteijn 1999]

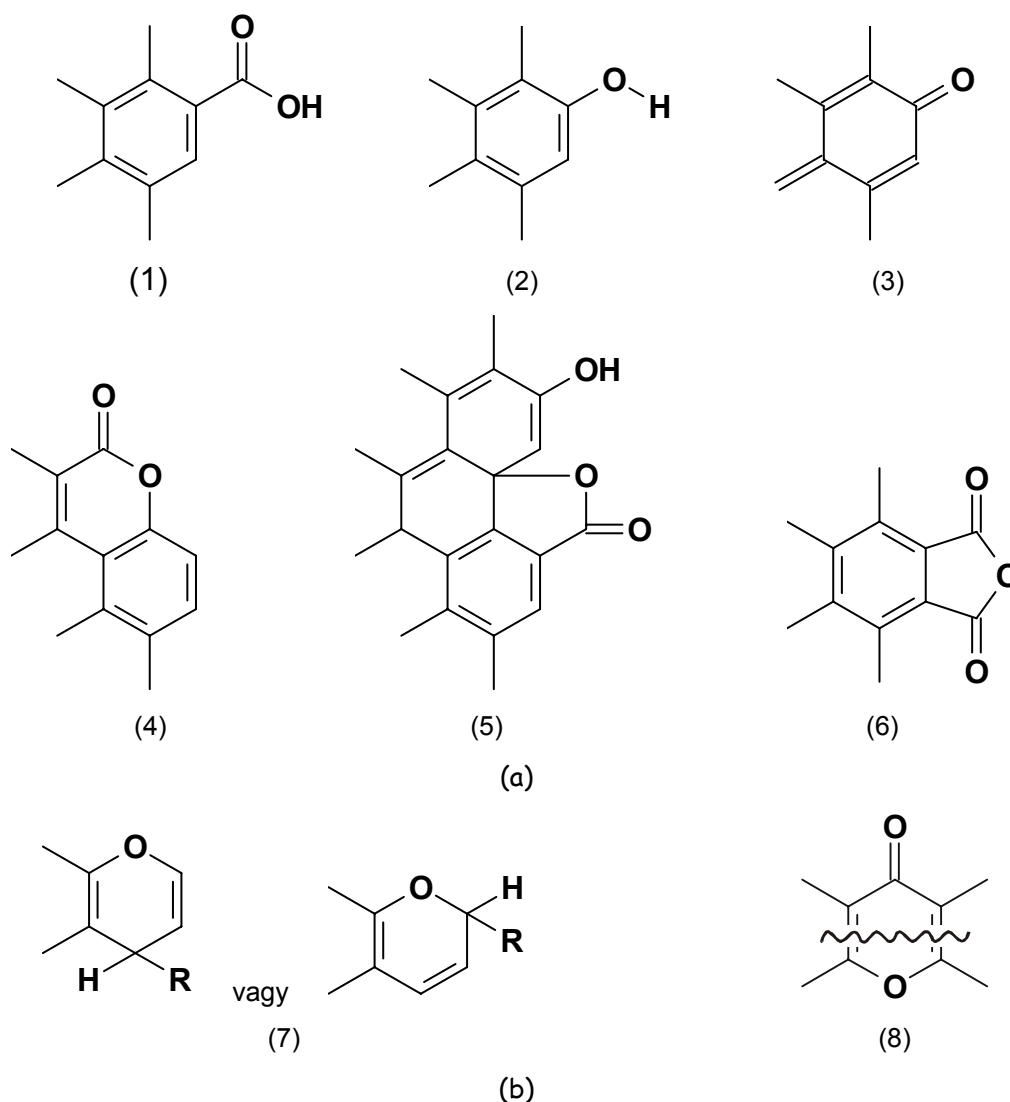
A szénszál-alapanyagként is elterjedten használt poliakrilonitrilből (PAN) készült aktív szenek iránti nagy érdeklődés részben a szénmátrixba beépülő nitrogénatomok okozta speciális tulajdonságoknak köszönhető, ezért az oxigén mellett a nitrogén hatását vizsgálták legkiterjedtebben. A nitrogénatomok jelenléte megváltoztatja a szén viselkedését. Az aktiválás során pl. aktív helyként viselkednek [Wang 1996]. Célszerűen megválasztott modellvegyületeken folytatott pirolíziskísérletekkel és korszerű spektrális technikákkal az aktív szenek felületén négyfajta nitrogén-funkcionalitás jelenlétét bizonyították (C9. ábra) [Pels 1995, Stanczyk 1995, Zhu 1997, Kapteijn 1999]. A nitrogénatomok bázikussá teszik a szénfelületet és növelik polaritását, mivel a piridines nitrogén negatív, a grafit-síkba beépülő kvaterner nitrogén pozitív töltést eredményez [Lahaye 1999].

C1.3.3 Sav/bázis tulajdonságok

A különféle funkciós csoportok mennyiségének és arányának megfelelően a szenek felülete *Brønsted*-i és *Lewis*-i értelemben egyaránt sav/bázis karakterű [Leon 1994]. A témáról a közelmúltban több kitűnő összefoglaló munka is megjelent [Leon 1994, Radovic 1999, Radovic 2001].

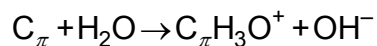
A savas felületi csoportok közé tartozik a karbonil-, karboxil-, fenolos hidroxil- és lakton-csoport (C10.a ábra). Tipikus bázikus csoport a piron, kromén és a kinon

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén



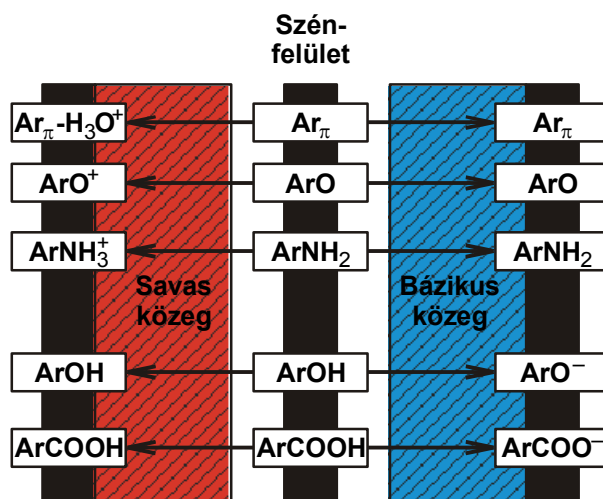
C10. ábra Az aktív szén felületén megkülönböztethető (a) savas és (b) bázikus funkciós csoportok (1): karboxil, (2): fenol, (3): kinon, (4): lakton, (5): fluoreszcein lakton, (6): szomszédos karboxil csoporttal képzett anhidrid; (7) kromén, (8) piron [Bismarck 1999, Jankowska 1991, Garten 1957]

(C10.b ábra) [Böhm 1970, Puri 1970, Papirer 1987, Bansal 1988, Kinoshita 1988, Papirer 1991, Bismarck 1999, Lopez-Ramon 1999, Suárez 1999], vagy – ha van ilyen a szénben – a nitrogéntartalmú funkciós csoportok (C9. ábra). A szénfelület bázikusságához nagymértékben hozzájárulnak a delokalizált π -elektronok:



A π -elektronok Lewis bázis jellegét az aromás rendszer és a funkciós csoportok elektron-lokalizáló hatása jelentősen befolyásolja. A szén kémiai karakterét tehát a funkciós csoportok és a delokalizált elektronok együttesen határozzák meg (C8. ábra) [Leon 1994]. A negatív töltések száma csaknem mindig sokkal nagyobb, mint a

pozitívaké [Radovic 1999]. A C8 - C10. ábrákon bemutatott molekuláris szintű amfoter karakter makroszkopikus „következményeit” a C11. ábra illusztrálja.



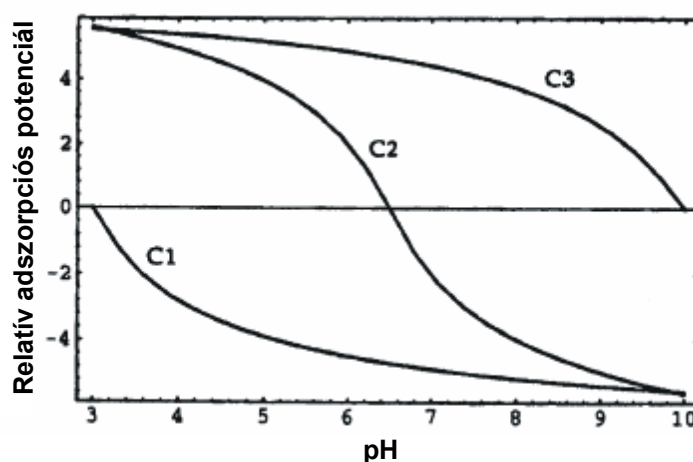
C11. ábra A szén felületi funkciós csoportjainak viselkedése különböző pH-jú környezetben [Radovic 1999]

Az oxigén-tartalmú funkciós csoportok felületi koncentrációjának meghatározására legelterjedtebben a *Böhm* nevéhez fűződő igen szellemes eljárást alkalmazzák [Böhm 1964]. A funkciós csoportokat feleslegben lévő ellenkező karakterű oldattal reagáltatják, majd a megmaradt reagenst visszatitrálják. A savas funkciós csoportok fajtánkénti meghatározására az eljárás során különböző erősségű bázisokat használnak, így a különböző erősségű csoportok mennyisége külön-külön számítható. Titrálhatók a bázikus csoportok is, de azokat nem lehet „frakcionálni”, csak összmennyiségük határozható meg.

A savas és bázikus felületi funkciós csoportok jelenléte miatt a szén felületkémiai tulajdonságai vizes közegben pH-függőek. A tiszta vízhez adott szén így eltolhatja annak pH-ját. A 0 felületi töltéshez (point of zero charge, PZC) ill. a 0 ζ -potenciál értéknek megfelelő izoelektromos ponthoz (IEP) tartozó pH értékkel egyaránt jellemezhetjük az aktív szenek felületét [Lyklema 1991]. Általában $\text{pH}_{\text{IEP}} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, az eltérés a felületi töltéseloszlás homogenitásának is mértéke [Böhm 2002].

A C12. ábra hipotetikus savas, amfoter és bázikus aktív szén felületi töltésének pH-függését ábrázolja [Radovic 2001].

A potenciál-görbékből ill. a felületi töltés potenciometrikus titrálással kimérhető pH-függéséből a felületi funkciós csoportok savi disszociációs állandóinak eloszlása kiszámítható [Jagiello 1994].

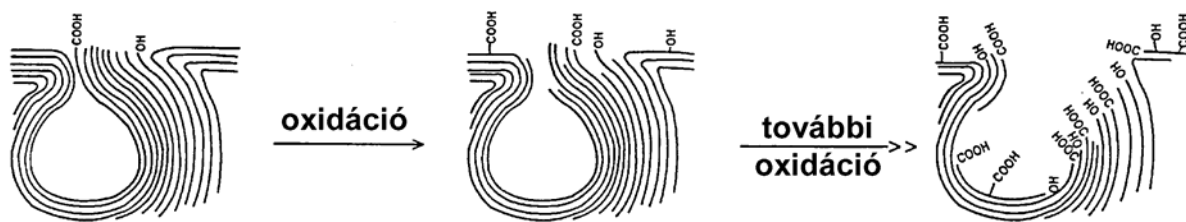


C12. ábra A felületi potenciál pH függése. C1: savas szén, $pH_{PZC} = 8,0$; C2: tipikus amfoter szén, $pH_{PZC} = 6,5$ és C3: bázikus felületű szén, $pH_{PZC} = 10,0$ esetén

C1.4 A szénfelületek oxidatív utókezelése

A felületi funkciós csoportok fajtája és koncentrációja megfelelő termikus és/vagy kémiai kezeléssel megváltoztatható. Gáz- vagy folyadékfázisban történő oxidációval növelhető az oxigéntartalmú csoportok felületi koncentrációja, míg inert atmoszférában történő hevítéssel szelektív eltávolításuk érhető el. Gáznemű reagensként legelterjedtebb az O_3 , N_2O , NO , CO_2 . A folyadékfázisú felületkezelésre leggyakrabban salétromsavat, hipokloritot, permanganátot, hidrogén-peroxidot vagy bikromátot, újabban elektrokémiai eljárásokat alkalmaznak [Böhm 1964, Barton 1986, Tamon 1996, Wu 1996, Pittmann 1999, Pradhan 1999, Yue 1999]. Az oxidálás során az amorf szén, valamint a turbosztraktikus szerkezet szélein ill. felületén elhelyezkedő szénatomok és a már meglévő funkciós csoportok lépnek reakcióba az oxidálószerrel (C13. ábra). Ennek eredménye a szén teljes vagy részleges oxidációja [Pittman 1997]. A szén alapanyagától és az aktiválás mértékétől függően pl. a salétromsav, a hidrogén-peroxid vagy az diammonium-peroxo-diszulfát eltérő módon alakíthatja a szénfelület fizikai-kémiai tulajdonságait [Moreno-Castilla 1995, Pradhan 1999, Moreno-Castilla 2000].

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén



C13. ábra Az oxidáció elsősorban a turbosztratusz grafitsíkok élein elhelyezkedő szénatomokon játszódik le. Erőteljes kezelés esetén a grafitsíkok erodeálódnak és síkbeli oxidáció is lejátszódhat

A kezelés során fontos paraméter a hőmérséklet. Ha az aktív szent 200 - 700 °C tartományban tesszük ki az oxigén hatásának, döntően bázikus jellegű anyagokat fognak adszorbeálni. 200 °C alatti és 700 °C feletti kezelés után a savas karakterű vegyületek szorpciója preferált [Golden 1984]. Természetesen, a hőmérséklet határ nem éles és erősen függ az alapanyagtól.

A kémiai utókezeléssel vagy vízmentes közegben végrehajtott felületi oxidáció esetén 400 °C alatt a karboxil- és hidroxil csoportok, annál magasabb hőmérsékleten kinon és hidrokinon típusú karbonil-csoportok kialakulását figyelték meg [Cookson 1978]. Ez szorosan összefügg az egyes funkciós csoportok hőstabilitásával, amely egyben közvetett módja is a csoportok azonosításának (vö. hőmérséklet-programmozott deszorpció, temperature programmed desorption, TPD [Laine 1963, Papirer 1991]). A karboxil-csoportok a 100 - 400 °C, a laktonok a 190 - 650 °C tartományban bomlanak, CO₂ fejlődése mellett. CO a fenolból (600 - 700 °C), karbonil-csoportból (700 - 980 °C), az éterből (700 °C) és a kinonból (700 - 980 °C) lép ki. Az anhidridek a 350 - 627 °C intervallumban bomlanak CO és CO₂ együttes kilépésével [Figueroa 1999].

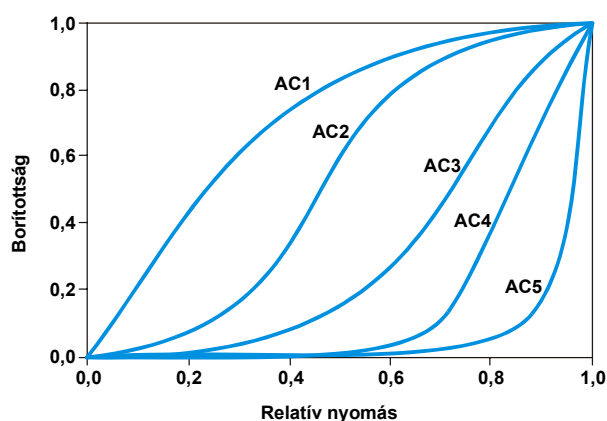
A heteroatomok és az azokat tartalmazó funkciós csoportok fajtája, felületi koncentrációja és eloszlása alapvetően a szén prekursorától és az aktív szén előállításánál alkalmazott kezelésektől függ. Oxigéntartalmú savas funkciós csoportok beépítésével a hidrofób szénfelület hidrofíllá alakítható, míg megfelelő hőmérsékleten végrehajtott hidrogénezéssel stabilis hidrofób (és így bázikus) szén állítható elő.

C1.5 Kölcsönhatások vizes közegben

C1.5.1 Az aktív szén – víz kölcsönhatás

A víz – szén kölcsönhatás különösen érzékeny az adszorbens szerkezeti változásaira. Az adszorpció mértékét mind a pórusszerkezet, mind a felület kémia jelentősen befolyásolja [Mowla 2003]. A két hatást elválasztani nagyon nehéz. Az értelmezésükre született számos elmélet egyike sem alkalmas arra, hogy a teljes relatív nyomás tartományban értelmezze a jelenségeket. A víz – aktív szén kölcsönhatás ugyanis – a víz nagy dipólusmomentuma miatt – nem írható le a más poláros molekulák viselkedését jól leíró *Lennard-Jones* típusú összefüggéssel [Wang 1998]. A széleskörű szorpciós, kalorimetriás és szerkezeti vizsgálatok (pl. *in-situ* röntgendiffrakciós mérések) igazolták *Dubinin* korábbi feltételezését, hogy az adszorbeált vízgőz a pórusokban folyadék halmazállapotban van jelen. Az adszorpció az ún. pórus-kitöltődési mechanizmussal megy végbe. A vízgőzmolekulák a grafitsíkok szélein található aktív helyeken kötődnek meg és másodlagos kötőhelyként szerepelnek további vízmolekulák adszorpciója során. Az így képződő vízklaszterek növekednek, a szomszédos klaszterek összeolvadnak, kitöltik a mikropórust. Kis relatív nyomásoknál tehát várhatóan a szén felületkémiajának, nagyobb relatív nyomásoknál viszont a pórusszerkezetnek van meghatározó szerepe.

A vízgőz-izotermák a IUPAC osztályozás szerinti V. típusúak [Sing 1985], de az inflexiós pont helyzetét a szén tulajdonságai határozzák meg (C14. ábra).



C14. ábra Vízgőzadszorpciós izotermák aktív szénen. Az izoterma kezdeti szakaszán a felületi primer kötőhelyek száma, a nagyobb relatív nyomásoknál a mikropórusok mérete és alakja határozza meg az adszorpciót. AC1: PAN alapú ultramikropórusos (< 0,7 nm) szén, AC2: tőzeg alapú szén, AC3: kőszén alapú szén, AC4: furfurol alapú szén, AC5: molibdénium karbidból készült mezopórusos szén [Vartapetyan 1995].

Így az aktiválás körülményei, elsősorban a hőmérséklet és az aktiválószer jelentősen befolyásolják a pórusméretet (a póruskiszélesedéssel járó oxidáció ill. a szűkülést okozó kémiai gőzlerakódás, CVD versengése révén). Az esetleges oxidatív utókezelés mindezekon túlmenően a felületkémiát is módosítja. A hidrofób falú mikropórusokban a víz dimerek, sőt akár 0,5 nm méretű pentamerek formájában is jelen lehet [Kaneko 1997]. A folyékony halmazállapotnál lényegesen merevebb klaszteres vízszerkezet rendezettsége a pórusok szűkülésével fokozódik.

C1.5.2 Adszorpció híg vizes oldatokból

Az aktív szenek nagy fajlagos felületüknek, kiemelkedő adszorpciós kapacitásuknak, célszerűen alakítható pórusszerkezetüknek köszönhetően nagy mennyiségben kerülnek felhasználásra a víztisztításban.

Annak ellenére, hogy a jelenséggel már az ókori egyiptomiak is szembesültek, a tématerület rendkívüli irodalmi aktivitása jelzi, hogy a vizes oldatból aktív szenek felületén lejátszódó adszorpció a mai napig igen intenzíven kutatott ága a fizikai kémiának [Radovic 2001].

A fémionok, ionos festékek, anionos adszorbátumok egyensúlyi adszorpcióját gyakorlatilag az elektrosztatikus vonzó vagy taszító kölcsönhatások határozzák meg. Szerves vegyületek, különösen az aromások esetén azonban összetett elektrosztatikus és diszperziós kölcsönhatások lépnek fel, ami különösen igaz fenolok esetében [Coughlin 1968].

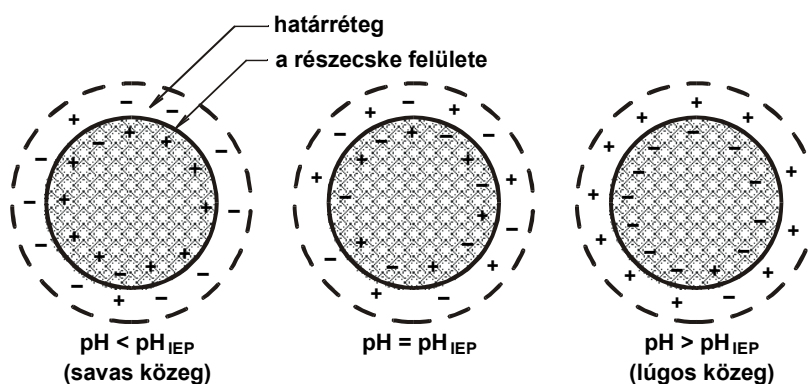
A fenolok adszorpciójával foglalkozó legfrissebb kritikai összefoglalót Dąbrowski és munkatársai készítették [Dąbrowski 2005]. Ugyancsak jelentős terjedelmű, igen alapos áttekintést és értékelést ad a vizes fenol-, valamint a szubsztituált benzol- és fenololdatok aktív szénen történő adszorpciójával foglalkozó irodalomról 1944-től napjainkig Radovic és két spanyol szerzőtársa, Moreno-Castilla és Rivera-Utrilla [Radovic 2001].

A fenoladszorpció iránti fokozott érdeklődés oka, hogy a fenol és származékai a leggyakoribb ipari szennyvíz-komponensek közé tartoznak, mivel számos eljárásban szolgálnak kiindulási vegyületként vagy intermediereként, pl. a növényvédő- és rovarölőszerek, festékek, robbanóanyagok, stb. gyártása során. Vízben oldva már kis koncentrációban is rendkívül kellemetlen ízt és szagot okoznak, ugyanakkor karcinogének és a víztisztításban alkalmazott klórozási eljárás során belőlük halogénezett ill. polihalogénezett fenolszármazékok is keletkezhetnek.

A felületi funkciós csoportok adszorpciós tulajdonságokra gyakorolt hatásának felismerése új irányt adott az aktív szenes vízkezeléssel és így a fenoladszorpcióval kapcsolatos kutatásoknak is [Salvador 1996, Singh 1996, Brasquet 1997, Tessmer 1997, Nevskaja 1999, László és Szűcs 2001].

A szénfelület és az aromás vegyületek alapvetően (a) diszperziós és (b) elektrosztatikus kölcsönhatásba léphetnek egymással. Előbbi elsősorban az aromás gyűrű és a szénfelület grafitsíkjainak delokalizált π -elektronjai között lép fel ($\pi - \pi$ kölcsönhatás). Elektron donor – akceptor kölcsönhatás is felléphet az adszorbátum aromás gyűrűje és a szénfelület bázikus jellegű felületi funkciós csoportja között is. Ez a kölcsönhatás akkor számottevő, ha nagy a bázikus oxigén felületi koncentrációja. A $\pi - \pi$ és a $\pi -$ kation kölcsönhatások vizsgálatát a kiemelt kutatási irányok között tartják számon [Hunter 1990]. A $\pi - \pi$ kölcsönhatások erősségét mind a szén felületén, mind az adszorbátumon lévő szubsztituensek jelentősen befolyásolják. Az aromás gyűrű szubsztitúciója megváltoztatja a molekulán belüli elektroneloszlást, a delokalizált elektronok sűrűségét és így az adszorpciós hajlandóságot. Módosulnak tehát az adszorpciós folyamatok optimális körülményei és akár lehetetlenné válhat a termikus regenerálás.

Gyenge elektrolitok, így a fenolok vizes oldatokból történő adszorpciója aktív szenek felületén összetett folyamat, melyet a szénfelület állapota és a gyenge elektrolit disszociációja együttesen befolyásol (C15. ábra) [Müller 1980]. Jelenlegi ismereteink szerint a fenolok megkötése fizi- és kemisorpcióval történik. A kettő gondos megkülönböztetése a jövő kutatási feladatai közé tartozik. A szenek regenerálása során ennek igen nagy a gyakorlati jelentősége.



C15. ábra A felületi határréteg alakulása a közeg pH-jának függvényében

A molekuláris fenolok adszorpciója aktív szénen fizi- és kemisorpcióval, a fenol és a szénfelület delokalizált π -elektronjai közti diszperziós kölcsönhatással vagy elektrondonor – akceptor mechanizmussal megy végbe. Ez utóbbi esetben a fenol aromás magja az oxigénkomplexekkel erős kölcsönhatásba léphet: valószínűleg a bázikus felületi oxigének hatnak donorként, és az adszorbátum aromás gyűrűje az akceptor [Nevskaia 1999]. A fenolos hidroxilcsoport hidrogénhidas kötéssel kemisorbeálódhat is a szén felületén lévő oxigén-komplexeken [Singh 1996].

Elektrosztatikus kölcsönhatással akkor kell számolnunk, ha az oldatban fenolát-ionok vannak, melyek a szén felületén lévő ugyancsak ionos állapotú kötőhelyekkel vonzó ill. taszító kölcsönhatásba léphetnek [Singh 1996, Brasquet 1997, Tessmer 1997, Nevskaia 1999, Radovic 1999]. Nem szabad megfeledkeznünk a vízmolekulák kompetitív adszorpciójáról sem. A vízmolekulák megkötődése a felület aktív helyein csökkenti az eltávolítható fenolok adszorpcióját [Nevskaia 1999, László és Szűcs 2001]. A turbosztatikus síkok delokalizált elektronjai a vízzel is kölcsönhatásba léphetnek, ami pozitív felületi töltések kialakulásával jár:



Ma még a nyitott kérdések közé tartozik, hogy a kialakuló elektrondonor – akceptor komplexben a donor – akceptor szerep hogyan oszlik meg az adszorbens és az adszorbátum között. Egyelőre az is vitatott, hogy a molekulapálya-elméletek mennyire képesek modellezni az adszorbens és az adszorbátum molekulapálya szintjeit, és így a kemisorpcióra vezető elektronátmenetek mértékét és irányát.

A fenolok gyenge savak. Feltételezés szerint $pH < pK_a$ esetén a molekuláris állapotban lévő fenol ill. szerves gyenge sav adszorpciója független a szén felületi töltésétől, míg $pH > pK_a$ esetben a disszociált/deprotonált aromás ion adszorpciója a felületi töltéstől függ. A pH tehát nem csak a szénfelület, hanem az aromás gyenge savak/bázisok viselkedését és így az adszorpciós kölcsönhatásokat is befolyásolja.

A szén felületkémiajának megváltoztatása mind az elektrosztatikus, mind a diszperziós kölcsönhatások erősségének módosulásával jár. A felületi oxidáció egyidejűleg csökkenti a pH_{PZC} -t, valamint a szénfelület delokalizált π -elektronjainak sűrűségét. Ez utóbbi a diszperziós kölcsönhatás csökkenését vonja maga után. A felület heterogenitása az adszorbeálódó fenolmolekulák hatására is megváltozik [Dąbrowski 1990].

Az elektronszívó oxigéntartalmú funkciós csoportok eltávolítása növeli a pH_{PZC} -t és a π -elektronok sűrűségének növelése révén a diszperziós adszorpciós potenciált.

Az adszorpciós izotermák átfogó értelmezésének és kvantitatív leírásának kiinduló pontja az

$$n(p,T) = n_0 \int \theta(p,T,E) f(E) dE$$

alakú kifejezés (n_0 az egymolekulás borítottság vagy a mikropórusokat kitöltő fajlagosan adszorbeált mennyiség, $\theta(p,T,E)$ az E adszorpciós energiához tartozó lokális izoterma, p ill. T a nyomás és a hőmérséklet, $f(E)$ az adszorpciós energia eloszlása adott intervallumban). Annak ellenére, hogy az irodalomban igen sokfajta egyenlettel találkozhatunk, még ma is legelterjedtebb az igen egyszerű és szemléletes *Langmuir*-, ill. az empirikus *Freundlich*-modell [*Langmuir* 1918, *Erdey-Grúz – Schay* 1964, *Sing* 1985, *Rouquerol* 1999].

C1.6 Aktív szenek vizsgálati módszerei

Komplex szerkezetük és tulajdonságaik miatt vagy ellenére az aktív szenek széles körben alkalmazott adszorbensek. A szerkezet és a tulajdonságok közti korántsem teljesen feltárt kapcsolat további kutatása teszi lehetővé az adott feladathoz legmegfelelőbb szén előállítását, a szenek tulajdonságainak javítását.

Egyetlen vizsgálati módszer sem alkalmas egymagában a komplex, háromdimenziós pórusszerkezet fizikai és kémiai tulajdonságainak teljes leírására [*László et al* 2001, *Böhm* 2002]. Csak több módszer együttes alkalmazásával kaphatunk teljes képet a szenek összetett és egymástól nem független morfológiai és felületkémiai sajátosságairól. A morfológiai információk leggyakrabban gázadszorpciós vizsgálatokon, elektron-mikroszkópos felvételeken (TEM/SEM), ill. szórási technikákon (kisszögű röntgen- ill. neutronszórás SAXS, SANS, nagyszögű röntgenszórás, WAXS) alapulnak.

A kémiai tulajdonságok vizsgálatának leggyakoribb módszereit – alfabetikus sorrendben - néhány tipikus irodalmi hivatkozással a C1. táblázatban foglalom össze.

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

C1. táblázat A szén felületkémiai vizsgálatára leggyakrabban alkalmazott módszerek

[Bandosz 2003]

| Módszer | Információ | Hivatkozás |
|---|--|--|
| Áramlásos kalorimetria | Felületi polaritás | [Groszek 1970] [Groszek 1987] |
| <i>Böhm</i> -titrálás | O-tartalmú felületi funkciós csoportok fajtája (négy típus) és mennyisége | [Böhm 1966] [Jagiello 1992] |
| Immerziós kalorimetria | Primer adszorpciós helyek száma | [Stöckli 1983] [Rodriguez-Reinoso et al 1997] |
| Inverz gázkromatográfia (IGC) | Felületi savasság | [Jagiello 1992] [Sidqi 1989] |
| <i>Fourier</i> transzformációs IR spektroszkópia (FTIR) | Funkciós csoportok típusai | [Zawadski 1989] |
| Hőmérséklet-programmozott deszorpció (TPD) | O-tartalmú funkciós csoportok jellege (erős vagy gyenge savak) és mennyisége | [Papirer 1991] [Laine 1963] |
| Potenciometrikus titrálás | Funkciós csoportok pK_a értéke és mennyisége | [Jagiello 1994] [Adib 2000] [Contescu 1997] [Contescu 1998] |
| Röntgengerjesztéses fotoelektronspektroszkópia (XPS) | Funkciós csoportok típusai, a heteroatomok mennyisége | [Biniak 1997] |
| Titrálásos kalorimetria | Funkciós csoportok pK_a értéke és mennyisége | [Dubinin 1980] |

C1.7 Célkitűzés

A globális szinten gyorsuló ipari fejlődés és az ezzel párhuzamosan teret nyerő környezettudatos életmód egyre nagyobb mennyiségi és minőségi igényt támaszt az ivóvíz- és légtisztításra a mai napig legelterjedtebben alkalmazott szorbenssel, az aktív szénnel szemben. Könnyen belátható, hogy ez az igény akkor elégíthető ki, ha egyrészt újabb és lehetőleg olcsó nyersanyagokat (prekurzorok) találunk, másrészt hatékonyabb, azaz a megkötendő molekulá(k)ra nézve nagyobb adszorpciós kapacitású és szelektív aktív szeneket leszünk képesek kialakítani.

Az aktív szenek „aktivitását” nagy fajlagos felületük és az azt biztosító komplex pórusszerkezet mellett a felület kémiai heterogenitása okozza. A nanoszerkezetű pórusos anyagban végbemenő akár egyensúlyi akár dinamikus folyamatokat nemcsak a mátrix bonyolult makro-, mezo- és mikroszintű morfológiája és geometriai rendezetlensége befolyásolja alapvetően, hanem a pórusszerkezet által erősen diszpergált, nagy fajlagos felületű rendszer felületkémiaja is meghatározó szerepet játszik.

Tetszőleges pórusszerkezetű szénhez ma már kereskedelmi forgalomban hozzáférhetünk, de a szénfelület molekuláris szintű kémiai tulajdonságainak felhasználás-orientált kialakíthatósága még várat magára. Számos kérdés feltáratlan a kémiai tulajdonság – hatás katalitikus, elválasztástechnikai és biológiai alkalmazások szempontjából lényeges, gazdasági szempontból is jelentős kapcsolatában.

Hulladék polimerek aktív szénre történő konvertálása révén a szilárd hulladék mennyiségének csökkentésével egyidejűleg víz- ill. légtisztításra alkalmas mikropórusos szenet nyerhetünk. A polimer alapú szenek kis hamutartalmuk miatt különösen jó modell anyagul szolgálnak, hogy a szénfelület kémiai tulajdonságai és a szorpciós tulajdonságok közti összefüggéseket vizsgálhassuk.

Ilyen polimer prekursorokból állítottunk elő hamumentes aktív szeneket. A morfológia és a felület kémiai tulajdonságainak hatását elkülönítendő, bizonyítottan azonos morfológiájú, de különböző kémiai tulajdonságú szenekre volt szükségünk. Ehhez vizsgálnunk kellett a felület kémiai módosításának hatását mind a morfológiai, mind a kémiai tulajdonságokra. Célunk volt annak tanulmányozása, hogy a felület kémiai tulajdonságai hogyan hatnak az aktív szén környezetvédelmi alkalmazhatóság szempontjából fontos paramétereire gőz- illetve folyadék fázisból történő adszorpcióban.

Miután vizsgálatunk tárgya – nevezetesen a mikropórusos aktív szén – morfológiailag és kémiailag is igen komplex rendszer, csak szisztematikus kísérletektől és számos vizsgálati módszer együttes alkalmazásától várhattunk eredményt.

C2 Kísérleti rész

C2.1 Az aktív szenek előállítása

A prekursor polimerekből kétlépcsős fizikai aktiválással állítottunk elő granulált aktív szenet. A polietilén-tereftalát granulátumot (PET) (Qualon, Mitsubishi, Singapore) és a poliakrilnitril (PAN) szálat (Zoltek – Magyar Viscosa, Nyergesújfalu) további kezelés nélkül 750 °C 30 percig nitrogénáramban (50 dm³/h) karbonizáltuk. Aprítás és szitálás után a 0,8 - 2,0 mm-es szitafrakciót aktiváltuk vízgőz/nitrogén elegyben (mólarány 1:1, betáplálás 18 g/h) 900 °C-on [László 1999]. Az aktiválás időtartamát szisztematikus vizsgálatok alapján 50% kiegészre optimáltuk [László 2000, László 2003], így az aktiválás a PET esetén 90, a PAN esetén 45 percig tartott. A kitermelés a kiindulási polimerre nézve 9 - 12 ill. 26 - 31% között változott. Az aktivált mintákat APET ill. APAN-ként jelöltük.

A szenek hamutartalma mind termogravimetriás, mind elemanalitikai méréseink szerint a kimutathatósági határ alatt volt (C2. táblázat).

C2. táblázat A prekursor-polimerek és az aktív szén elemösszetétele (m%)

| | | C ±0,5 | H ±0,2 | O ^a | N ±0,2 |
|-----|------------|-----------|-----------|----------------|-----------|
| PAN | polimer | 65,8 | 5,8 | 5,4 ± 0,36 | 21,3 |
| | aktív szén | 86,15 | 0,45 | 5,42 | 7,98 |
| PET | polimer | 61,3 | 4,1 | 34,0 ± 0,1 | 0,4 |
| | aktív szén | 93,09 | 0,42 | 6,47 | 0,02 |

^a Az O-tartalmat a 100-(C% + H% + N%) képlettel számoltuk. A prekursorok esetén ez is mért adat.

C2.2 Felületmódosítás

A felületkémiail hatások vizsgálata céljából salétromsavas kezeléssel különböző oxigéntartalmú szeneket állítottunk elő a hamumentes APET alapszénből. Az APET felületét 40 °C-on („hidegen”) és a szén – salétromsav szuszpenzió forráspontján („melegen”) 3 ill. 6 órán át tartó tömény salétromsavas kezeléssel módosítottuk. Lehűtés után az elválasztott mintákat desztillált vízzel mostuk, majd Soxhlet-készülékben extraháltuk semleges pH-ig. A kapott szénminták egy részét forgó kvarc-kemencében 25 l/h nitrogénáramban 30 percig 700 °C-on termikusan utókezeltük. A C3. táblázatban az egyes minták kezelési módját és jelölését foglaltam össze.

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

C3. táblázat PET-alapú aktív szén minták jelölése

| A minta jele | Alkalmazott kezelés | | | |
|--------------|---------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------|
| | savas kezelés | | vizes extrahálás ^c | hőkezelés ^d |
| | hőmérséklete | időtartama, óra | | |
| APET | - | - | - | - |
| APETV | - | - | + | - |
| APETVH | - | - | + | + |
| APETH3 | H ^a | 3 | + | - |
| APETH6 | H | 6 | + | - |
| APETH3H | H | 3 | + | + |
| APETH6H | H | 6 | + | + |
| APETM3 | M ^b | 3 | + | - |
| APETM6 | M | 6 | + | - |
| APETM3H | M | 3 | + | + |
| APETM6H | M | 6 | + | + |

^a a reakcióelegy spontán hőmérsékletén, < 40 °C („hideg” kezelés)

^b a rendszer forráspontján („meleg” kezelés)

^c Soxhlet-extrakció desztillált vízzel semleges pH-ig

^d forgó kvarckemencében, 700 °C-on 30 percig, 25 l/h nitrogénáramban

C2.3 Vizsgálati módszerek

Komplex morfológiájuk és kémiai tulajdonságaik miatt az aktív szenek körültekintően csak több módszer együttes alkalmazásával jellemezhetők [László *et al* 2001, Böhm 2002].

C2.3.1 Morfológia

C2.3.1.1 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

Az elektronmikroszkópos felvételek Etec Autoscan (USA) ill. JEOL 5500 (Japán) berendezésen készültek. Nagy vákuum üzemmódban a szekunder elektronokat detektáltuk. A gyorsítófeszültség 20 kV, a munkatávolság 20 mm volt.

C2.3.1.2 Nitrogéngőz-adszorpció

Az aktív szén felületek fizikai jellemzésének egyik legelterjedtebb módja a nitrogén forráspontján mért nitrogéngőz-adszorpció/desorpció adatokból nyerhető információcsoport [Gregg 1982, Rouquerol 1999]. Az aktív szén fajlagos felületét és pórusméret-eloszlását AUTOSORB-1 (Quantachrome, USA) automatikus volumetrikus

gázadszorpciós készülékkel határoztuk meg. A mintaelőkészítés 100 - 300 °C-on, $p < 3 \cdot 10^{-4}$ mbar nyomáson történt.

Az izotermák kiértékelése az elterjedten alkalmazott standard eljárásokkal történt. A fajlagos felületet (S_{BET}) a 0,05 - 0,30 p/p_0 relatív nyomás (p az adszorbátum egyensúlyi nyomása, p_0 a telítési gőznyomás) tartományból a BET-modell szerint nyertük [Brunauer 1937]. A teljes pórustérfogatot (*Gurvitsch*-térfogat) (V_{tot}), az izoterma $p/p_0 \rightarrow 1$ helyén adszorbeált gáztérfogatból határoztuk meg, feltételezve, hogy a pórusokat cseppfolyós nitrogén tölti ki. Az átlagos pórusméretet résalakú pórusgeometria feltételezéssel a $w_{\text{ads}} = 2V_{\text{tot}}/S_{\text{BET}}$ képlettel számítottuk [Gregg 1982]. A mikropórusos szenek esetén a gőzadszorpció mechanizmusát helyesen a póruskitöltő modellek írják le [Gregg 1982]. A mikropórusok térfogatát (W_0) a *Dubinin-Radushkevich* (DR) modell alapján számoltuk [Dubinin 1947, Rouquerol 1999]:

$$W = W_0 e^{-(A/\beta E_0)^2}, \quad (\text{C1})$$

W a fajlagosan adszorbeált gáz, $A = RT \ln \frac{p_0}{p}$, nitrogénre $\beta = 0,34$, E_0 az adszorpció karakterisztikus energiája. W_0 -ból kaptuk meg a mikropórusok fajlagos felületét is (S_{DR}).

A pórusméret-eloszlást a rés geometriájú pórusokra levezetett *Horváth-Kawazoe* (HK) félempirikus modell alapján határoztuk meg [Horváth 1983].

C2.3.1.3 Sűrűség

A minták valódi sűrűségét az AUTOSORB-1 készülék hélium-piknométerével mértük.

C2.3.1.4 Kisszögű röntgenszórás (SAXS)

A SAXS felvételek a Grenoble-i European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) BM2 mérőhelyén készültek, kétfajta méréselrendezéssel. Az ultrakisszögű tartományban (USAXS) a belépő sugárzás energiája 7,9 keV ($\lambda_0 = 1,57 \text{ \AA}$), a minta és a detektor távolsága 216 cm volt. 18 keV ($\lambda = 0,69 \text{ \AA}$) esetén a minta – detektor távolságot 158 ill. 32 cm-re állítottuk. 50 μm pixel-méretű CCD detektort (Princeton Instruments) használtunk. Az $I(q)$ intenzitás görbéket ($q = 4\pi/\lambda \sin \theta/2$ a szórási változó, λ a belépő sugárzás hullámhossza, θ a szórási szög) sötétáramra, a minta áteresztésére és háttérszórásra korrigáltuk.

A golyósmalomban őrölt minták röntgenszórását 1,5 mm átmérőjű *Lindemann* kapillárisokban mértük.

A felületi fraktáldimenziót (D_s) a görbék $q < 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ szakaszának meredekségéből számítottuk [Avnir 1992]:

$$D_s = 6 + \text{meredekség.} \quad (C2)$$

A $q = 0,2 - 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ körüli vállból az

$$I(q) = \exp(-q^2 R_G^2/3) \quad (C3)$$

kifejezéssel határoztuk meg a BSU-kra jellemző *Guinier*-sugarat (R_G). A szórás-görbét $P(q)$ alak- és $S(q)$ szerkezeti tényezőkre bontottuk:

$$I(q) = P(q) \cdot S(q). \quad (C4)$$

A szórásgörbén látható váll menetét a

$$P(q) = (1 + a^2 q^2)^{-2} \quad (C5)$$

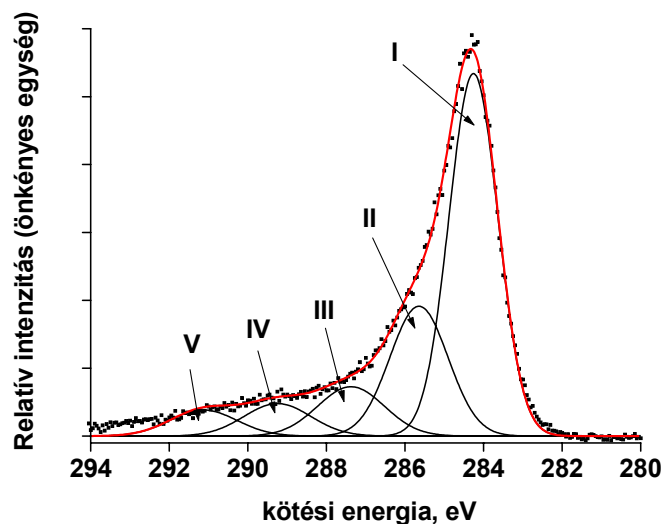
Debye-Bueche kifejezéssel közelítve maximumos $S(q)$ görbét kaptunk [Debye 1949].

Az ennek maximumához tartozó q_{\max} adja meg a szomszédos BSU-k közti átlagos távolságot: $L = 5,76/q_{\max}$ -ként adódik [Posselt 1992]. A fajlagos felületet (S_x) a $0,3 \leq q \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$ csökkenő intenzitású tartományból *Porod* módszerével számoltuk, feltételezve, hogy a minta két eltérő elektronsűrűségű homogén fázist (homogén szén + homogén fluid fázis) tartalmaz [Porod 1982].

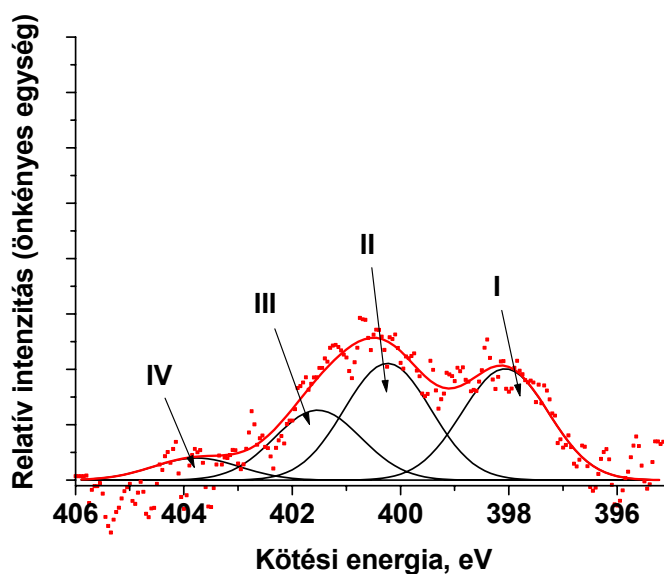
C2.3.2 A szénfelület kémiai tulajdonságai

C2.3.2.1 Röntgengerjesztéses fotoelektron-spektroszkópia (XPS)

A szénminták felületi összetételét és funkciós csoportjait röntgengerjesztéses fotoelektron-spektroszkópiás (XPS) módszerrel határoztuk meg. Ez a szénminták kb. 2 nm vastag felső rétegéről ad információt. A méréseket XR3E2 (VG Microtech) ikeranódos, Clam2 félgömb alakú elektronenergia-analizátorral ellátott készüléken végeztük. A mérőcella alapnyomása $5 \cdot 10^{-9}$ mbar volt. A gerjesztés Mg K_{α} (1253,6 eV) sugárzással történt. A C1s ill. N1s spektrumokat 0,05 eV lépésközzel vettük fel (pass energy 20 eV). Lineáris alapvonalkorrekció után *Gauss*-eloszlást feltételezve választottuk szét az összetett spektrumokat [László et al 2001]. A C14 - C15. ábra a jellegzetesen aszimmetrikus C1s-csúcs és a N1s-csúcs dekonvolúcióját mutatja.



C16. ábra Aktív szén C1s régiójának XP spektruma. I. csúcs: kötési energia (BE) = 284,0 - 284,3 eV, grafitos szén (C-H, C-C); II. csúcs: BE = 285,3 - 285,7 eV, fenol, alkohol, éter (C-O) vagy C = N csoportok; III. csúcs: BE = 286,8 - 287,4 eV, karbonil vagy kinon csoport (C=O, O-C-O); IV. csúcs: BE = 288,5 - 289,2 eV karboxil vagy észter csoport (O=C-O); V. csúcs: BE = 290,2 - 291,1 eV, az aromás rendszer $\pi - \pi^*$ átmeneteinek gerjesztési (shake-up) csúcsa [Zielke 1996, Biniak 1997]



C17. ábra Nitrogéntartalmú aktív szén N1s régiójának XP spektruma. I. csúcs: kötési energia (BE) = 398,0 - 398,1 eV, N-6, vagy piridin-típusú N; II. csúcs: BE = 400,1 - 400,7 eV, N-5, azaz pirrol és/vagy piridon-típusú N, III. csúcs: BE = 401,4 \pm 0,5 eV, N-Q vagy kvaterner N; IV. csúcs: 402 - 405 eV, N-oxidok [Biniak 1997, Kapteijn 1999].

C2.3.2.2 pH, pH_{PZC}

A standard eljárásnak megfelelően a szén pH-jának meghatározásához 1 g szenet 72 órán át rázatunk 35 ml Millipore vízzel, szobahőmérsékleten. A pH-t ORION 720A (INOVATA, Broma, Svédország) készülékkel mértük [Szűcs 2001]. A pH_{PZC} -t a pH-drift módszerrel határoztuk meg [Lopez-Ramon 1999].

C2.3.2.3 Felületi funkciós csoportok meghatározása Böhm titrálással

A szén felületén található savas csoportok eltérő erősségű bázisokkal ($\Delta pK_a \approx 4,7$) szelektíven meghatározhatók. A savas funkciós csoportok titrálásához a szenet 72 órán át 0,05 ekv/l-es $NaHCO_3$ ($pK_a = 6,37$), Na_2CO_3 ($pK_a = 10,25$), ill. NaOH ($pK_a = 15,74$) oldattal rázattuk, majd az el nem reagált bázisokat sósavoldattal titráltuk potenciometriás végpontjelzés mellett. Ezzel az eljárással a karboxil-, a lakton-, a fenolos OH- és a karbonil-csoportokat lehet megkülönböztetni: a $NaHCO_3$ csak a karboxil, a Na_2CO_3 a karboxil és a lakton, a híg (például 0,05 ekv/l) NaOH a karboxil, lakton és a fenolos OH funkciós csoporttal reagál. Az egyes funkciós csoportok mennyisége a megfelelő fogyáskülönbségekből számítható. A bázikus funkciós csoportok meghatározásához 0,05 ekv/l koncentrációjú sósavoldatot használtunk, melyet 0,05 mol/l NaOH-dal titráltunk vissza [Böhm 1964].

C2.3.3 Adszorpció vizsgálatok

C2.3.3.1 Vízgőzadszorpció

Az adszorbeált víz mennyiségét gravimetriásan mértük. A szénmintákat adott relatív páratartalmú exszikkátorban tartottuk az egyensúly beállásáig, 20 °C-on. A páratartalmat vizes sóoldatokkal állítottuk be [Greenspan 1977].

C2.3.3.2 Formaldehid szorpciója kontrollált páratartalmú térből

A formaldehid megkötését 30 °C-on mértük 45%-os relatív páratartalmú vízgőzt tartalmazó atmoszférából. A formaldehid kezdeti koncentrációja 2,3 ppm volt. A koncentrációját Hormtecter (XP-308, New Cosmos Electric, Japán) szenzorral követtük nyomon.

C2.3.3.3 Hígoldat-adszorpció vizsgálatok

Az adszorpció izotermákat többmintás szakaszos módszerrel szobahőmérsékleten vettük fel. Kb. $m = 0,05$ g szenet $V = 5 - 60$ ml ismert koncentrációjú, esetenként pufferolt fenololdattal rázattunk. A kontaktidőt előzetes kinetikai mérések alapján határoztuk meg. A kiindulási (c_0) és egyensúlyi (c_e) koncentrációkat az UV-elnyelés alapján UVIKON 930 UV/VIS spektrofotométerrel (KONTRON, Zürich, Svájc) mértük. Az adszorbeált aromás molekula mennyiségét az

$$n_a = \frac{V(c_0 - c_e)}{m} \quad (C6)$$

összefüggéssel számítottuk.

Az izotermákat a *Langmuir*- és a *Freundlich*-modellel illesztettük [Langmuir 1918, Erdey-Grúz-Schay 1964] (C4. táblázat).

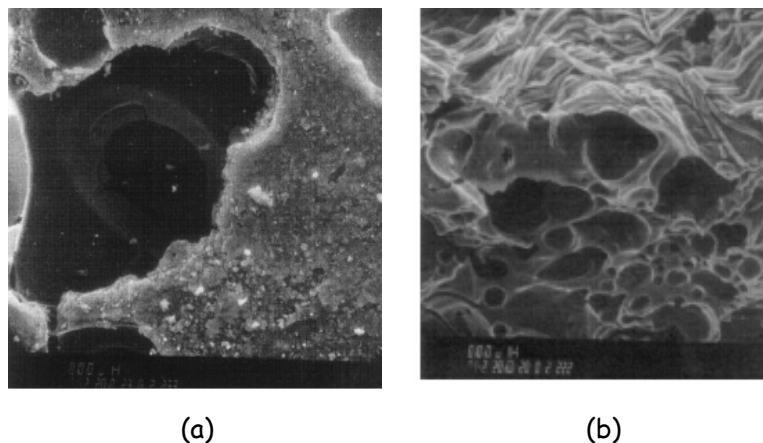
| C4. táblázat A hígoldat adszorpció izotermák illesztéséhez felhasznált modellek | | |
|---|--|--|
| modell | egyenlet | paraméterek |
| <i>Langmuir</i> | $n_a = \frac{Kn_m c_e}{1 + Kc_e}$ | n_m : egymolekulás kapacitás K : adszorpció egyensúlyi állandó |
| linearizált forma: | $\frac{c_e}{n_a} = \frac{1}{Kn_m} + \frac{c_e}{n_m}$ | |
| <i>Freundlich</i> | $n_a = K_F c_e^{\frac{1}{n}}$ | n : <i>Freundlich</i> paraméter K_F : <i>Freundlich</i> paraméter |
| linearizált forma: | $\ln n_a = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln K_F$ | |

C3 Eredmények és értelmezésük

C3.1 Az APET és APAN minta jellemzése

C3.1.1 Morfológia

A PET-ből és PAN-ból készült mikropórusos aktív szenek C18. ábrán látható SEM felvételei jól tükrözik, hogy a képződő aktív szén szerkezete az alapanyagtól erősen függ és számos vonatkozásban, mind makroszkopikusan, mind molekuláris szinten örökíti annak jellegzetességeit [Bóta 1997, László 1999]. Az APAN SEM képén tisztán felismerhetők a pirolízis és aktiválás következtében összetapadt prekursor-szálak. Mindkét szén esetében a gáz halmazállapotú pirolízistermékek készítik elő a későbbi pórusszerkezetet, így a C18. ábrán látható makropórusokat is.

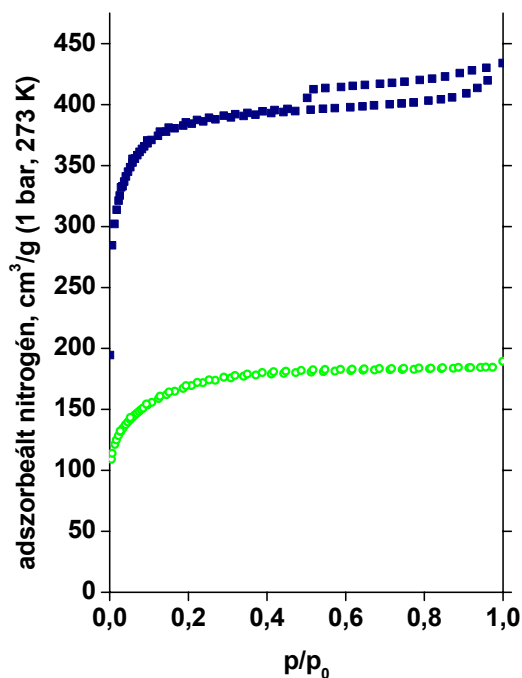


C18. ábra APET (a) és APAN (b) szén pásztázó elektronmikroszkópos felületi képe
100-szoros nagyításban; a méretjel 10 μm

A polimerekből kétlépéses fizikai aktiválással előállított aktív szenek nitrogéngőz-adszorpciós izotermája a C19. ábrán látható. Az izoterma alakja alapján (IUPAC osztályozás szerinti I. típus), mindkét szén mikropórusos. Az APAN izotermája reverzibilis. Az APET szén H4 típusú hiszterézishurka rés alakú pórusokra utal [Gregg 1982]. A C5. táblázatban foglaljuk össze az izotermákból számított jellemzőket. A fajlagos felületek és a pórustérfogatok különbsége a prekursorok eltérő összetételéből és kémiai szerkezetéből, így a PET lényegesen magasabb oxigéntartalmából ill. a PAN nitrogéntartalmából ered. Az oxigéntartalmú bomlástermékek már a pirolitikus lépés során reakcióba léphetnek a szénmátrixszal, azaz aktiváló ágensként viselkednek. Az aktiválás során a végleges pórusszerkezetet a termikus bomlás, az oxidatív kiegészítő folyamatok, a

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

bomlástermékek felületi reakciói és lerakódása (chemical vapor deposition, CVD) együttesen határozzák meg.

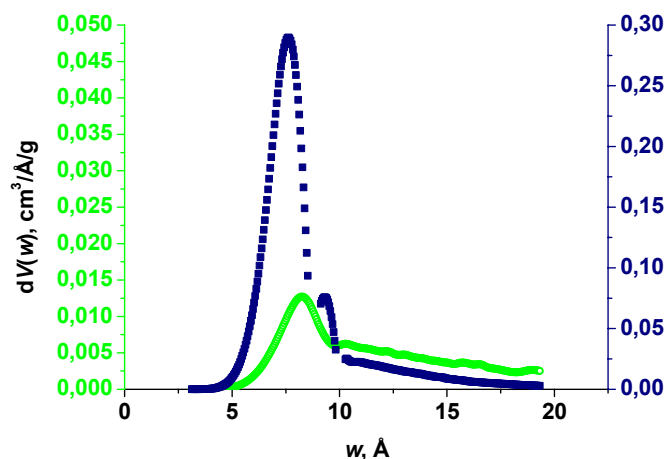


C19. ábra APET (■) és APAN (●) 77 K-en mért nitrogéngőz-adszorpció izotermája

C5. táblázat A nitrogéngőz-adszorpció izotermákból meghatározott adatok

| | APET | APAN |
|--|------|------|
| $S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$ | 1170 | 544 |
| $V_{\text{tot}}, \text{cm}^3/\text{g}$ | 0,63 | 0,28 |
| $W_0, \text{cm}^3/\text{g}$ | 0,62 | 0,27 |
| W_0/V_{tot} | 0,98 | 0,96 |
| $w_{\text{ads}}, \text{nm}$ | 1,07 | 1,02 |

W_0/V_{tot} alapján mindkét polimerből gyakorlatilag csak mikropórusokat tartalmazó szenet nyerünk. A 2 nm feletti pórusok térfogata elhanyagolhatóan kicsi, így eloszlásuk érdemben nem vizsgálható. A fajlagos felületek ugyan jelentősen eltérnek egymástól, de a hasonló lefutású polidiszperz pórusméret-eloszlásnak $w = 0,8 \text{ nm}$ körül mindkét esetben viszonylag éles maximuma van (C20. ábra).



C20. ábra APET (■) és APAN (●) szén HK modell alapján számított differenciális pórusméret-eloszlása

C3.1.2 Felületkémiai tulajdonságok

C3.1.2.1 XPS (vízmentes körülmények)

A felület kémiai összetételét vízmentes körülmények között az XP spektrumok alapján jellemeztük. Ezek eredményét, azaz a granulátumok felső kb. 2 nm-ének elemi összetételét a C6. táblázat foglalja össze. Az elemösszetétel meghatározásának reprodukálhatósága $\pm 1\%$ volt. A két szén felületi oxigén-koncentrációja hasonló, de az APAN szén felülete az oxigénnel azonos arányban tartalmaz N heteroatomot is.

C6. táblázat APET és APAN szén felületi összetétele (atom %) XP spektrumuk alapján

| | Összes szén | Összes oxigén | Összes nitrogén | O/C, % | N/C, % |
|------|-------------|---------------|-----------------|--------|--------|
| APET | 95,7 | 4,3 | - | 4,5 | - |
| APAN | 89,3 | 5,4 | 5,3 | 6,0 | 5,9 |

A C1s régióban a legjobb illesztést öt - öt *Gauss*-görbével kaptuk. Tehát mindkét szén felületén kialakul mind az öt fajta, XPS-sel meghatározható karakterisztikus C1s állapot (C7. táblázat).

Az APET szénben az XP spektroszkópia nem mutatott ki nitrogént. Az APAN felületén a korábbihoz hasonló szimmetrikus Gauss-eloszlások illesztésével négy-fajta nitrogén-állapotot tudtunk megkülönböztetni (C8. táblázat). Ezek megoszlása alapján minden negyedik nitrogén atom N-Q típusú, tehát a grafitsíkban található.

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

C7. táblázat A lehetséges szénállapotok koncentrációja APET és APAN felületén * (%)

| | I | II | III | IV | V |
|------|------|------|-----|-----|-----|
| APET | 62,7 | 18,9 | 8,5 | 5,5 | 4,4 |
| APAN | 56,4 | 24,9 | 8,8 | 6,1 | 3,8 |

* I: grafitos szén, II: fenol, alkohol, éter vagy C=N csoportok, III: karbonil, IV: karboxil vagy észter, V: az aromás gyűrű $\pi - \pi^*$ átmeneteinek shake-up csúcsa

C8. táblázat A lehetséges nitrogénállapotok koncentrációja az APAN szén felületén* (%)

| I | II | III | IV |
|----|----|-----|----|
| 34 | 34 | 24 | 9 |

*I: N-6 vagy piridin-szerkezet, II: N-5 vagy pirol és/vagy piridon N, III N-Q vagy kvaterner N, IV: N-oxid

C3.1.2.2 Sav/bázis tulajdonságok vizes szuszpenzióban

Vizes közegben a szenek felületét a pH, a pH_{PZC} értékével és a savas ill. lúgos felületi csoportok számával jellemeztük (C9. táblázat). Az APAN minta bázikus pH_{PZC} -je és a titrált felületi funkciós csoportok nagy koncentrációja a grafitos felületbe beépült nitrogénatomokkal magyarázható.

C9. táblázat APAN szén felületkémiai tulajdonságainak jellemző adatai vizes közegben. A savas és a bázikus csoportokat Böhm módszere szerint titráltuk. A funkciós csoportok felületi sűrűségét az összes funkciós csoport és S_{BET} arányából számítottuk

| | pH | pH_{PZC} | Összes savas csoport (NaOH), $\mu\text{ekv/g}$ | Összes bázikus csoport (HCl), $\mu\text{ekv/g}$ | funkciós csoport $\frac{\text{}}{100 \text{ nm}^2}$ |
|-------|-----|------------|--|---|---|
| APET | 7,0 | 7,1 | 224 | 294 | 26 |
| APAN* | 7,4 | 8,4 | 113 | 336 | 74 |

* a vízzel extrahált APAN fajlagos felülete $364 \text{ m}^2/\text{g}$

Az APET-nél a funkciós csoportok 43%-át kitevő savas csoportok közül $108 \mu\text{ekv/g}$ karboxil, $1 \mu\text{ekv/g}$ lakton és $115 \mu\text{ekv/g}$ fenolos típusú (C15. táblázat). Az APAN esetén a savas csoportok közül $30 \mu\text{ekv/g}$ a $pK_a < 6,37$, $12 \mu\text{ekv/g}$ a $6,37 < pK_a < 10,25$ és $71 \mu\text{ekv/g}$ a $10,25 < pK_a < 15,74$ intervallumba eső funkciós csoportok koncentrációja.

Megállapíthatjuk, hogy mind az APET, mind az APAN hamumentes mikropórusos szén. Fajlagos felületük jelentős különbsége ellenére polidiszperz mikropórus-eloszlásuk igen hasonló. Felületkémiai tulajdonságaik a következőkben foglalhatók össze: az APET szénben az oxigén és szén atomok felületi aránya, $O/C = 4,5\%$.

A jellegzetesen aszimmetrikus C1s széncsúcs dekomponálásával a felületen grafitos szenet (-C-C-, -C-H), fenol, alkohol és éter (C-O), karbonil vagy kinon csoportot (C=O, O-C-O), karboxil vagy észter csoportot (O=C-O) és az aromás rendszer $\pi - \pi^*$ átmeneteit egyaránt azonosítottuk.

Megállapítottuk, hogy vizes közegben az APET a desztillált víz pH-ját kismértékben megnöveli. A titrált felületi funkciók csoportok koncentrációja ~ 25 csoport/100 nm². A felületen kb. azonos koncentrációban alakulnak ki a savas karakterű karboxil- és fenolos OH-csoportok, míg a lakton mennyisége elhanyagolható. A titrált felületi funkciók csoportok közel 60 %-a bázikus karakterű.

Az APAN szén felületén az O/C ill. N/C arány egyaránt közel 6 – 6 %. A C1s csúcs dekomponálásából az APET-nél felsorolt valamennyi speciést azonosítottuk. Az N1s régió elemzésével N-6, vagy piridin-típusú, N-5, azaz pirrol és/vagy piridon-típusú, N-Q vagy kvaterner és N-oxidok formában lévő nitrogén atomokat azonosítottunk. Kb. minden negyedik nitrogénatom beépül a grafitsíkba.

Az APAN szén – a várakozásnak megfelelően – a víz pH-ját a lúgos tartományba tolja el. A felületi funkciók csoportok koncentrációja ~ 75 csoport/100 nm², melyek 75%-a bázikus karakterű.

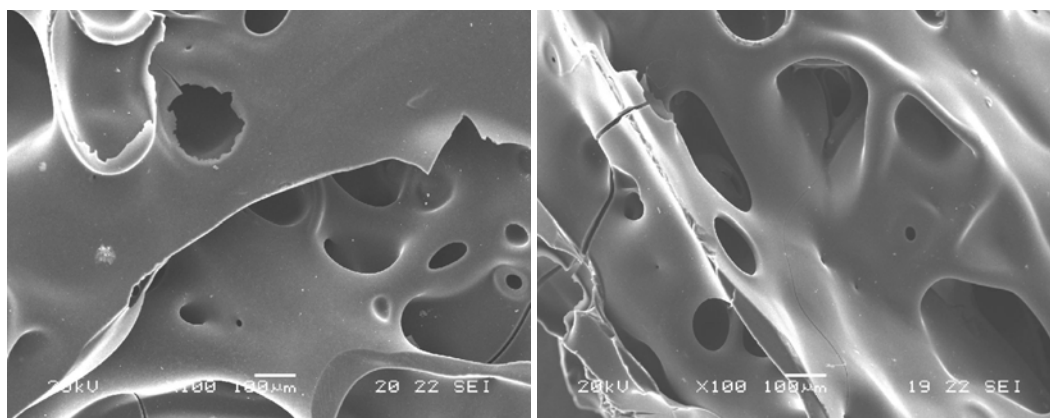
C3.2 Módosított felületű szenek

C3.2.1 Morfológia

Miután a felületkémiai tulajdonságoknak a szorpciós viselkedésre gyakorolt hatását kívántuk vizsgálni, fontos volt, hogy megismerjük a savas ill. az azt követő termikus kezelésnek mind a morfológiai, mind pedig kémiai következményeit. A cél azonos morfológiájú, de különböző kémiai tulajdonságú szenek előállítása, hogy a morfológia és a felület kémiai tulajdonságainak hatását el tudjuk különíteni.

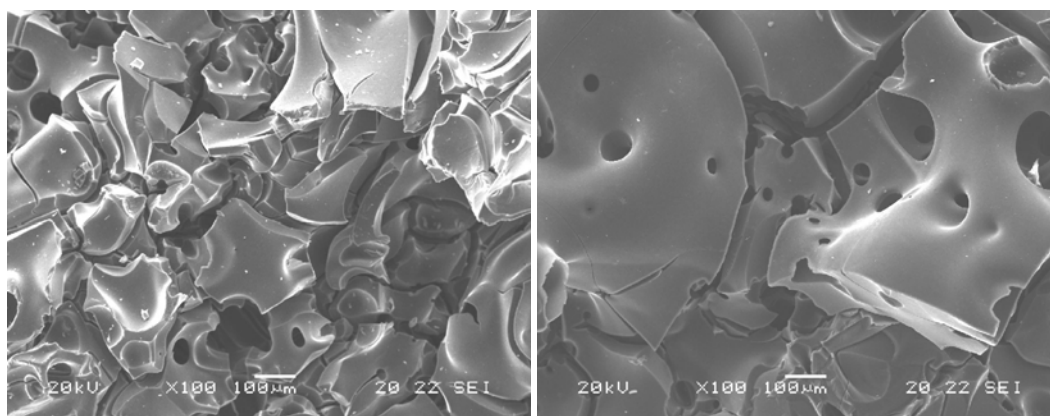
A savas oxidáció erodeáló hatása jól követhető a különböző felbontásban készült SEM felvételeken (C21 - C22. ábra). A „hideg” kezelés hatása mérsékelt, de a forrásponti kezelés a minta erős töredezésével jár. A 40 °C-on megduplázott időtartam hatása kisebb, mint a megemelt hőmérsékleté. A nagyobb felbontású képeken mindhárom esetben kb. 1 μ m-es szerkezeti periodicitás különböztethető meg, melynek megjelenési formája a kezeléstől függően változik. A háromórás forrásponti kezelés után már különálló fibrillák is megjelennek (C22.c ábra).

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén



(a)

(b)

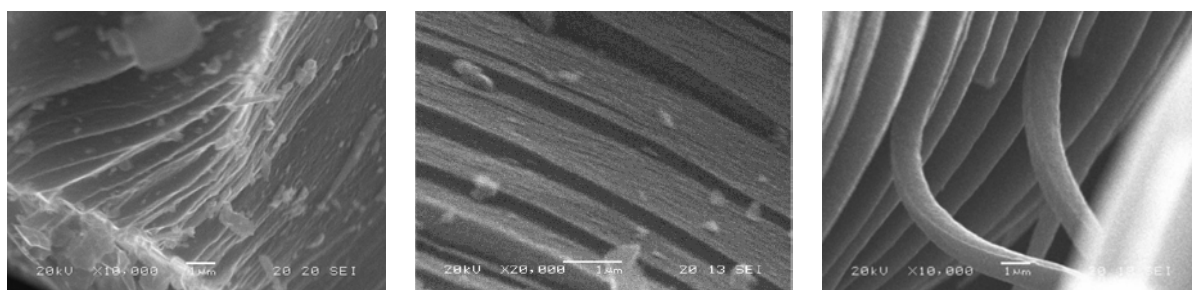


(c)

(d)

C21. ábra Vízzel mosott és salétromsavval kezelt APET minták SEM felvételei.

(a): APETV, (b): APETH3, (c): APETM3, (d): APETH6



(a)

(b)

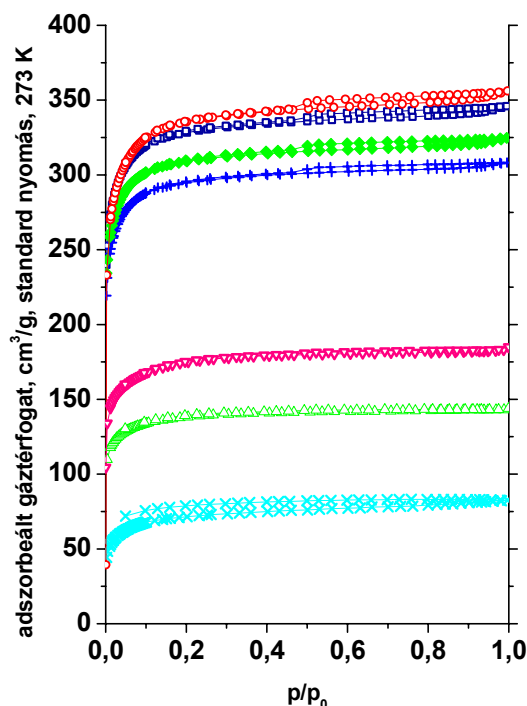
(c)

C22. ábra Kezelt APET minták SEM felvételei. (a): APETV, (b): APETH3 és (c): APETM3. A fehér vonal 1 μm, a nagyítások rendre 10000×, 20000× és 10000×.

A nitrogéngőz-adszorpciós izotermák (C23. ábra) alapján a „hideg” savas kezelések gyakorlatilag nem okoznak változást a szén pórusszerkezetében. Az izoterma típusa, a hiszterézishurok jellege nem változik és az izotermákból számított paraméterek (C10. táblázat) is azonosak a kísérleti hibán belül a kiindulási APET C5. táblázatban közölt adataival. A C23. ábra felső négy, APETV, APETH3, APETH6 és APETH6H

mintákhoz tartozó izotermájának kvalitatív összehasonlítása alapján ezeknek a mintáknak a porozitása az utólagos hőkezelésre nem érzékeny.

A forrásponthi kezelés – amint az a SEM felvételek alapján is várható volt – drasztikus morfológiai változást okoz. Az APETM3 szén esetén az izoterma I. típusa változatlan, de a $p/p_0 \leq 0,34$ alatti, ún. kisnyomású hiszterézis a pórusfalak jelentős elvékonyodására utal [László 2000]. A fajlagos felület jelentősen csökken, de a minta



C23. ábra Salétromsavval kezelt APET minták nitrogéngőz-adszorpció izotermái
 (□) APETV, (+) APETH3, (◆) APETH6, (●) APETH6H, (×) APETM3, (▽) APETM3H,
 (△) APETM6H,

változatlanul mikropórusos, amint azt a W_0/V_{tot} arányok is igazolják. A melegen savazott minták utólagos hőkezelése a meggyengült pórusfalak kiégéséhez vezet: megszűnik a kisnyomású hiszterézis és reverzibilis I. típusú izotermával jellemezhető, ugyancsak mikropórusos szeneket kapunk. A savazással bevitt funkciós csoportok bomlása révén az önaktiválás tipikus példáját figyelhetjük meg: a savazás utáni inert atmoszférában történő hőkezelés hatására nő a szenek fajlagos felülete. Az APETM3 és APETM3H minták fajlagos felülete és pórustérfogatai közti különbség közel 100%. A kisnyomású hiszterézis eltűnése jelzi, hogy a mátrix mechanikailag gyenge részei kiégnek a hőkezelés során.

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

C10. táblázat Salétromsavval kezelt APET minták tipikus morfológiai adatai
nitrogéngőz-adszorpciók mérések alapján

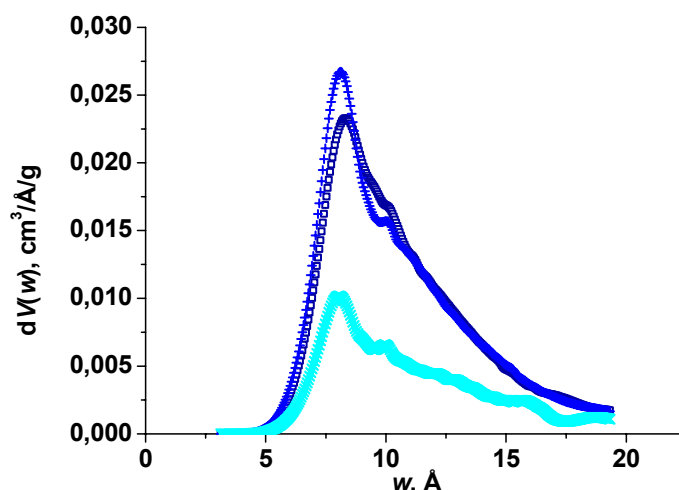
| | APETV* | APETH3* | APETH6 | APETH3H | APETH6H | APETM3* | APETM3H | APETM6H |
|--|--------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| S_{BET} m^2/g | 1156 | 1114 | 1165 | 1382 | 1488 | 304 | 602 | 473 |
| V_{tot} cm^3/g | 0,50 | 0,48 | 0,50 | 0,60 | 0,64 | 0,14 | 0,29 | 0,22 |
| w_{ads} nm | 0,86 | 0,86 | 0,86 | 0,87 | 0,86 | 0,92 | 0,96 | 0,93 |
| W_0 cm^3/g | 0,48 | 0,46 | 0,48 | 0,56 | 0,61 | 0,12 | 0,21 | 0,25 |
| $\frac{W_0}{V_{\text{tot}}}$ | 0,96 | 0,96 | 0,96 | 0,93 | 0,90 | 0,86 | 0,72 | - |
| S_{DR} m^2/g | 1352 | 1293 | 1352 | 1580 | 1714 | 337 | 590 | 703 |
| $\frac{S_{\text{BET}}}{S_{\text{DR}}}$ | 0,86 | 0,86 | 0,86 | 0,87 | 0,87 | 0,90 | 1 | 0,67 |

* az adatokat porított mintán mértük

Mikropórusos szeneken a gőzadszorpció a póruskitöltődési mechanizmus szerint történi, így S_{BET} csak tájékoztató jellegű adat. S_{BET} és S_{DR} egyaránt alábecsüli a fajlagos felületet, ha a pórusokba csak egy réteg gáz fér, míg szélesebb mikropórusok esetén S_{DR} túlbecsüli azt [Lastoskie 1993, László, Marthi et al 2004].

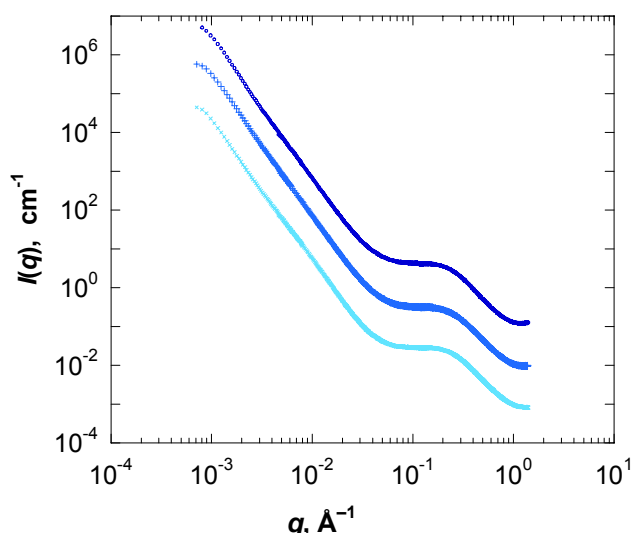
A C24. ábrán ugyanazon kiindulási APET-ből azonos időtartamig tartó hideg és meleg savazással készített módosított szeneken illusztráljuk, hogy a felületkezelés a porozitás 86 - 96%-át kitevő mikropórus-tartományban a fajlagos felület tekintélyes csökkenése ellenére gyakorlatilag nem befolyásolja az eloszlást. Az eloszlás mindhárom esetben polidiszperz. Mindhárom mintában kiemelkedő gyakoriságú a kb. 0,8 ill. 1,0 nm-es pórusméret. A forró savas kezelés szemmel láthatóan eliminálja a mikropórusok jelentős részét. Az APETM3 mintában 1,6 nm-nél megjelenő kis relatív intenzitású új csúcs a pórusok egy részének kiszélesedésére utal. Valószínű, hogy vannak olyan pórusfalak, amelyek teljesen elreagálnak a savas kezelés hatására, ez a pórusméret megduplázódásához vezet.

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

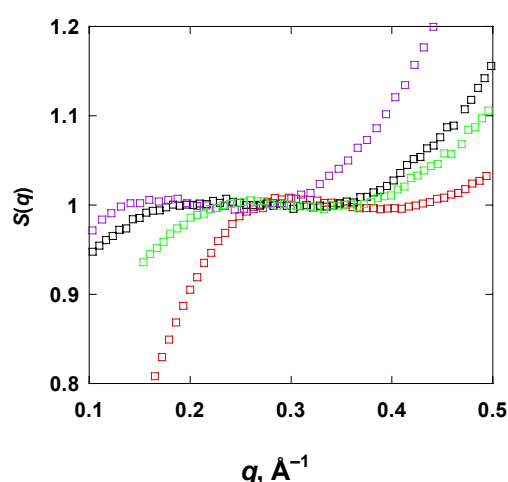


C24. ábra Három órán át savval kezelt, majd vízzel extrahált (+) APETH3 és (x) APETM3 minták pórusméret-eloszlása a félempirikus HK modell szerint. Összehasonlításul a vízzel extrahált (□) APETV mintát használtuk

A C25. ábra ugyanezen három minta ugyancsak igen hasonló lefutású SAXS szórás-görbéit mutatja. A $q \leq 0,001 \text{ Å}^{-1}$ -nél tapasztalható többszörös szórástól származó görbülete miatt a legnagyobb szóróegységek méretét (1 μm) a SEM-ből határozhatjuk meg. A $30 - 600 \text{ nm}$ mérettartományban ($0,002 \text{ Å}^{-1} \leq q \leq 0,02 \text{ Å}^{-1}$) mindhárom felület a $D_s = 2,4$ fraktáldimenzióval jellemezhető. A lineáris szakaszt követő plató majd váll mikropórusok esetén tipikus. A szórásgörbe $0,3 \text{ Å} < q$ régiója a pórusfalakról és a mátrix atomi rendezetlenségéről ad információt.



C25.a ábra (□) APETV és savval kezelt (+) APETH3 és (x) APETM3 minta SAXS görbéi levegőben



C25.b ábra APETM3 minta $S(q)$ szerkezeti tényező függvénye levegőben, toluolban, n-hexánban és ciklohexánban. L a maximum-hoz tartozó q_{\max} -ból számítható (C12. táblázat)

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

A szórásgörbe plató-régiójából a (C4) egyenlettel származtatott $S(q)$ függvény maximumos lefutása a BSU-k térbeli korrelációjára utal (C25.b ábra). Kristályos rendezettség esetén diffrakciós csúcsot kapnánk. A széles csúcs a kölcsönható objektumok rendezetlenségét jelzi [Hoinkis 2003]. A BSU-k méretére jellemző Guinier-sugarat, a szomszédos BSU-k L átlagos távolságát a C11. és C12. táblázatban, az S_X fajlagos felületet a C11. táblázatban adjuk meg. A Guinier-sugárból, gömbszimmetrikus részecskéket feltételezve, a $d = 2,58R_G$ kifejezéssel a minta előéletétől függetlenül $1,55 \pm 0,05$ nm BSU méreteket kapunk, melyek egymástól mért átlagos távolsága $1,92 \pm 0,04$ nm. Ettől eltérő értékek levegőben csak az APETH6 és APETM3H mintánál adódnak, az első esetben a hosszabb savazási idő, az utóbbi mintánál pedig a forró savazás és a hőkezelés együttes hatása miatt. Az APET-ből készült mintákat tehát egymástól kb. 1,9 nm-re lévő kb. 1,6 nm átmérőjű rendezett elemi egységek amorf mátrixban elosztatott szilárd oldataként képzelhetjük el.

C11. táblázat Salétromsavval kezelt APET minták morfológiai adatai He-piknometriás és SAXS mérések alapján

| | APETV* | APETH3* | APETH6 | APETH6H | APETM3* | APETM3H |
|------------------------------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|
| R_G , nm | 0,61 | 0,58 | 0,40 | 0,59 | 0,58 | 0,82 |
| L , nm | 1,96 | 1,91 | 2,13 | 1,92 | 1,89 | 3,36 |
| d_{He} , g/cm ³ | 1,74 | 1,82 | | | 1,50 | |
| S_X , m ² /g | 2000 | 1970 | | | 860 | |
| $\frac{S_{BET}}{S_X}$ | 0,58 | 0,56 | | | 0,35 | |

* az adatokat porított mintán mértük

A gázadszorpciós és SAXS mérésekből számított fajlagos felületek közti különbség elvi és gyakorlati okokra vezethető vissza. A gázadszorpcióból számolt fajlagos felületek problematikáját már részben említettük. Ehhez járul még, hogy a nitrogénmolekulák elvileg csak a kritikus méretüknél (0,299 és 0,3054 nm [Webster 1998]) nem kisebb pórusok letapogatására „alkalmasak”, de a saját méretükkel közel azonos méretű pórusokba sem mindig jutnak be a mérés alacsony hőmérsékletén kinetikus gátlás miatt. Eltérést okoz, ha a mintában zárt pórusok vannak. Ugyanakkor, az elektronsűrűségek különbségén alapuló SAXS szórásgörbék

kiértékelésénél is egy egyszerűsített modellt használata az általános: a szénmátrixot és közegét két homogén elektronsűrűségű mátrixnak tekintik.

A SAXS és a gázadszorpció adatok együttesen arra engednek következtetni, hogy a savas kezelés szelektíven roncsolja a rendezett mikropórusos régiókat. A forrásponti kezelés a valódi sűrűség és az S_{BET}/S_x arány csökkenésével jár. Ez arra utal, hogy az amorf részben vannak zárt pórusok. Valószínű, hogy a termoplasztikus PET olvadékból (az üvegesedési hőmérséklet, $T_g = 80^\circ\text{C}$) a pirolízis során keletkező gáznemű bomlástermékek egy része a lehűtés során „nano”-buborékként belefagy a mátrix amorf részébe.

Az adszorpció izoterma már említett kisnyomású hiszterézise, a sűrűség csökkenése, valamint szerves oldószerekben tapasztalt duzzadása jelzi az APETM3 minta pórusfalainak gyengülését. A BSU-k méretével arányos R_G és azok L távolsága is jelentősen megnőhet, ha a pórusokban lévő levegőt szerves oldószerre cseréljük: a szén kolloidálisan duzzad (C25.b ábra, C12. táblázat). Makroszkopikusan ez a duzzadás ciklohexánban nem nagyobb 3%-nál. A vízzel extrahált ill. „hidegen” savazott szeneknél ez a jelenség nem lép fel.

C12. táblázat A SAXS mérésekből számított paraméterek különböző oldószerekben

| közeg | APETV | | | APETH3 | | | APETM3 | | |
|-----------------|-------------|-----------|----------------------------|-------------|-----------|----------------------------|-------------|-----------|----------------------------|
| | R_G nm | L nm | S_x m ² /g | R_G nm | L nm | S_x m ² /g | R_G nm | L nm | S_x m ² /g |
| levegő | 0,61 | 1,96 | 2000 | 0,58 | 1,91 | 1970 | 0,58 | 1,89 | 860 |
| n-hexán | 0,54 | 1,96 | 1980 | 0,56 | 1,98 | 2050 | 0,60 | 2,72 | 520 |
| toluol | 0,55 | 1,98 | 2080 | 0,55 | 1,93 | 2020 | 0,80 | 3,36 | 620 |
| nitrobenzol | 0,55 | 1,99 | 1850 | 0,55 | 1,97 | 1910 | 0,78 | 2,30 | 810 |
| ciklohexán | 0,54 | 1,97 | 2090 | 0,54 | 1,97 | 2070 | 0,81 | 3,35 | 630 |
| i-oktán | 0,56 | 1,97 | 1840 | 0,55 | 1,99 | 1710 | 0,60 | 2,21 | 610 |
| α -pinén | 0,54 | 2,03 | 2070 | 0,54 | 1,95 | 1900 | 0,86 | 3,03 | 700 |

A savas kezelés morfológiai hatásának összefoglalása: A szénminták morfológiai tulajdonságai a fajlagos felület különbség ellenére igen hasonlóak. A 30 - 600 nm mérettartományban a felületek a $D_s = 2,4$ fraktáldimenzióval jellemezhetők. Az APET-ből készült mintákat tehát egymástól kb. 1,9 nm-re lévő kb. 1,6 nm átmérőjű turbo-

sztratikus rendezett elemi egységek (BSU) amorf mátrixban elosztatott szilárd oldatként képzelhetjük el. (Az APETH6 és APETM3H mintánál a méretek módosulnak.)

A szenek döntően mikropórusosak. A három órán át savazott minták és a referenciának tekintett APETV méreteloszlása a 0,5 - 2 nm mikropórus tartományban polidiszperz. A pórusok 96 ill. 86%-a mikropórus, melyek átlagos szélessége 0,86, ill. 0,90 nm. A hidegen kezelt minták gázadszorpciós tulajdonságai nem érzékenyek az utólagos hőkezelésre. A meleg savazás a mechanikai tulajdonságok romlásához vezet. Ennek jele a szálasodás, a valódi sűrűség csökkenése, a nitrogéngázadszorpciónál tapasztalt kisnyomású hiszterézis és a szerves oldószerekben tapasztalt duzzadás. A forrásponton savazott minták utólagos hőkezelése önaktiválódás révén a fajlagos felület és az átlagos pórusméret növekedésével, valamint a BSU méret csökkenésével jár.

A mintasorozatból a gázadszorpciós és SAXS vizsgálatok alapján morfológiailag hasonló szeneken lehetséges a felületkémiai hatások morfológiától független szisztematikus vizsgálata.

C3.2.2 Felületkémiai tulajdonságok

Vízmentes körülmények között az XP spektroszkópiás eredmények adhatnak jó támpontot, míg vizes körülmények között a *Böhm*-titrálást használtuk a szénminták jellemzésére.

A savas kezelés homogenitását granulált és porított állapotban felvett XP spektrumokkal ellenőriztük, miután ez a mérés technika csak a minták legfelső néhány nm-éről ad információt (C13 - C14. táblázat).

C13. táblázat Granulált és porított APET szenek felületi összetétele
XP spektrumuk alapján, atom %

| Minta | | Összes szén atom % | Összes oxigén atom % | 100*O/C |
|---------|---|--------------------|----------------------|---------|
| APETV | G | 91,2 | 8,8 | 9,4 |
| | P | 94,0 | 6,0 | 6,4 |
| APETH3 | G | 88,5 | 11,5 | 13,0 |
| | P | 91,0 | 9,0 | 9,9 |
| APETH6 | G | 90,1 | 9,9 | 11,0 |
| | P | 91,6 | 8,4 | 9,2 |
| APETH6H | G | 90,0 | 10,0 | 11,1 |
| APETM3 | G | 80,2 | 19,8 | 24,7 |
| | P | 79,0 | 21,0 | 26,6 |

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

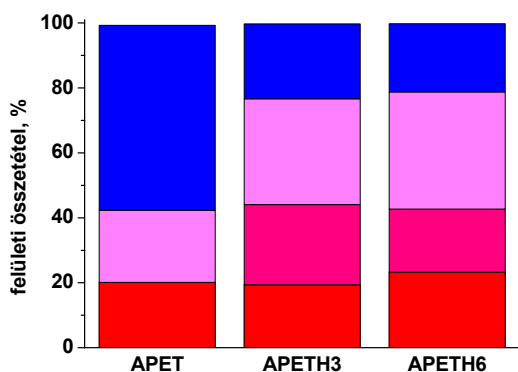
C14. táblázat APET minták felületén lévő szénformák eloszlása a C1s spektrum alapján, granulált (G) és porított (P) minták esetén, %

| minta | | I | II | III | IV | V |
|---------|---|------|------|------|------|-----|
| APETV | G | 49,9 | 23,7 | 11,7 | 8,3 | 6,4 |
| | P | 49,5 | 26,0 | 9,2 | 8,2 | 7,1 |
| APETH3 | G | 45,2 | 26,4 | 15,4 | 7,8 | 5,5 |
| | P | 48,8 | 26,4 | 11,3 | 7,9 | 5,6 |
| APETH6 | G | 47,3 | 25,6 | 11,5 | 8,6 | 7,0 |
| | P | 44,0 | 31,5 | 8,9 | 8,7 | 6,9 |
| APETH6H | G | 56,5 | 26,7 | 9,7 | 4,1 | 3,0 |
| APETM3 | G | 53,9 | 17,0 | 12,9 | 13,2 | 3,0 |
| | P | 50,9 | 23,7 | 6,1 | 15,3 | 4,0 |

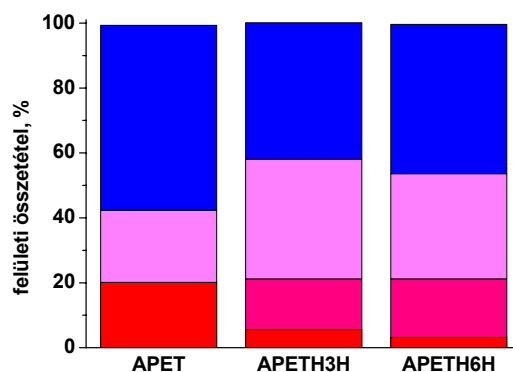
XPS-sel csak szenet és oxigént tudtunk azonosítani a savazott mintákban. A kezelés hőmérsékletével az O/C arány növekszik, azt a kezelés időtartama a vizsgált időintervallumban nem befolyásolja. A vízzel mosott (APETV) és az APETH3 mintánál találtunk a kísérleti hibát meghaladó eltérést a porított és granulált minták összetétele között, a forrásponton kezelt mintánál ez a különbség eltűnik. A II. típusú csúcshoz tartozó csoportok gyakorisága nagyobb a granulált APETV és APETM3 belsejében, míg a III. típusú csúcs csoportjai mindhárom mintánál nagyobb koncentrációban vannak a felületen, mint a szemcsék belsejében. A IV. és V. csúcsok esetén a megoszlás homogén.

A felületkémi változásokat a *Böhm*-titrálás alapján követtük nyomon (C26.a-c ábra). Az adatok egy része a C16. táblázatban numerikusan is megtalálható. A salétromsav hatására a savas csoportok aránya jelentősen megnő (C26.a ábra). A hosszabb kezelés a karboxil és a fenolos csoportok arányát kismértékben növeli a lakton és a bázikus csoportok rovására. A hőkezelés a savas funkciós csoportok egy részének bomlásával jár, így a bázicitást növeli (C26.b ábra) [Figuerido 1999]: a tipikusan 100 - 400 °C közt elbomló karboxil-csoportok aránya jelentősen visszaesik.

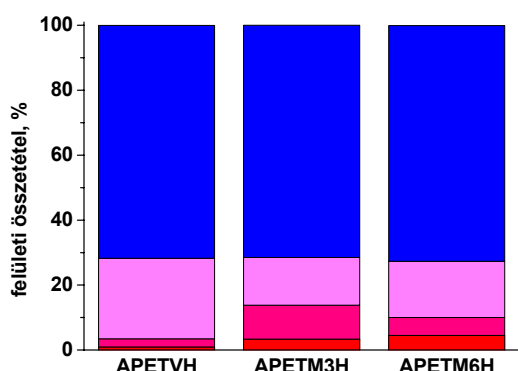
Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén



a



b



c

C26. ábra A savas kezelés ill. azt azt követő hőeffektus hatása a funkciós csoportok felületi koncentrációjának alakulására a *Böhm*-titrálás alapján. Savas csoportok: ■: karboxil, ■: lakton, ■: fenol; ■: bázikus csoportok

A bázikus csoportok koncentrációjának viszonylagos állandóságát (C15. táblázat) magyarázza, hogy a bázicitáshoz nagymértékben hozzájáruló delokalizált elektronokat tartalmazó aromás gyűrű gyakorlatilag nem szenved változást. Az a tény, hogy az egyes funkciós csoportok aránya nem monoton változik arra utal, hogy mind a savazás, mind a hőkezelés összetett kémiai folyamat, mely a különböző csoportok eltérő kinetikájú képződésével, átalakulásával és bomlásával jár.

A forrásponton történő savazás lehetővé teszi az aktiválási energiát igénylő folyamatok végbemenetelét is: kémiaileg nehezebben feltárható csoportok is átalakulnak. A melegen savazott, nem hőkezelt mintákat igen hosszú vizes extrakció után sem tudtuk szelektíven titrálni. Ennek oka lehet pl. ultramikropórusokban visszamaradó sav. Bár az XPS nem mutatott ki nitrogéntartalmú felületi csoportokat, TPD-vel a 120 - 800 °C tartományban hármas N₂ és NO csúcsokat detektáltunk [László *et al* 2003], ami arra utal, hogy mind szorbeált, mind kémiaileg kötött formában lehet a mintában nitrogén.

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

A C26.c ábrán a forrásponton savazott majd hőkezelt szenek esetén gyakorlatilag azonos, közel 70% a bázikus csoportok koncentrációja. A savas régióban bekövetkező változást a visszamaradt salétromsav-nyomok okozhatják, melyek a lakton hidrolízise révén a karboxil és fenol csoportok arányát növelik. A C26.b-c ábrát összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a vizsgált intervallumokban a savas kezelés hőmérséklete lényegesen nagyobb mértékben befolyásolja a felületi átalakulásokat, mint a hosszabb időtartam [László 2001].

C15. táblázat A felületi funkciós csoportok tipikus koncentrációja a Böhm titrálás eredményéből

| Minta | | Savas csoportok | | | | | Bázikus funkció (HCl) | Összes funkciós csoport |
|---------|-----------------------------|-----------------|--------|-------|-----------------|-----------|-----------------------|-------------------------|
| | | karboxil | lakton | fenol | összesen (NaOH) | aránya, % | | |
| APET | $\mu\text{ekv/g}$ | 108 | 1 | 115 | 224 | 43 | 294 | 518 |
| | csoport/100 nm ² | 4,5 | 0 | 4,8 | 9,3 | | 12,3 | 21,6 |
| APETVH | $\mu\text{ekv/g}$ | 5 | 13 | 130 | 148 | 28 | 376 | 524 |
| | csoport/100 nm ² | 0,26 | 0,7 | 6,9 | 7,8 | | 19,8 | 27,7 |
| APETH3 | $\mu\text{ekv/g}$ | 162 | 206 | 272 | 640 | 77 | 195 | 835 |
| | csoport/100 nm ² | 7,4 | 9,4 | 12,4 | 29,2 | | 8,9 | 38,1 |
| APETH6 | $\mu\text{ekv/g}$ | 214 | 179 | 332 | 725 | 79 | 193 | 918 |
| | csoport/100 nm ² | 11,1 | 9,3 | 17,2 | 37,5 | | 10,0 | 47,5 |
| APETH3H | $\mu\text{ekv/g}$ | 43 | 119 | 281 | 443 | 58 | 319 | 762 |
| | csoport/100 nm ² | 1,9 | 5,2 | 12,2 | 19,3 | | 13,9 | 33,2 |
| APETH6H | $\mu\text{ekv/g}$ | 23 | 128 | 230 | 381 | 54 | 328 | 709 |
| | csoport/100 nm ² | 0,9 | 5,2 | 9,3 | 15,4 | | 13,3 | 28,7 |
| APETM3 | $\mu\text{ekv/g}$ | | | | 1680 | >99 | 5,6 | 1685,6 |
| | csoport/100 nm ² | | | | 331 | | <1 | 334 |

A pH változása összhangban van a *Böhm*-titrálás eredményeivel. A salétromsavas kezelés az időtartamtól gyakorlatilag függetlenül csökkenti a szén pH-ját, míg az ezt követő hőkezelés növeli azt. A legalacsonyabb pH-t és pH_{PZC}-t a magas hőmérsékletű kezeléssel kapjuk.

C16. táblázat APET minták tipikus pH és pH_{PZC} értékei
(25 °C; $sd = \pm 0,1$)

| | pH | pH_{PZC} |
|---------|-----|------------|
| APETV | 6,8 | 9,2 |
| APETH3 | 4,0 | 4,5 |
| APETH6 | 3,8 | 3,8 |
| APETH3H | 5,8 | 7,1 |
| APETH6H | 5,7 | 7,1 |
| APETM3 | 3,5 | 2,7 |

Megállapíthatjuk, hogy a gázadszorpció alapján igen hasonló morfológiájú 40 °C-on kezelt szenek felületkémiaili tulajdonságai jelentős mértékben különböznek egymástól. A hideg savas kezelés – az XPS mérési hibáján belül – nem változtatja meg sem a felület O/C arányát, sem a C1s formák eloszlását a vízzel extrahált APET szénéhez képest. A pH a savas irányba tolódik el kb. 3 egységgel, és a titrált csoportok felületi koncentrációja nő, eloszlása jelentősen megváltozik. A kezelés időtartamától függően a funkciós csoportok felületi koncentrációja 38 - 48 csoport/100 nm², melyek közül a savas csoportok aránya, a kezelési időtartamtól gyakorlatilag függetlenül, csaknem 80%. A karboxil- és fenol speciestek aránya a kezelési idővel növekszik, míg a pK_a szerint köztük elhelyezkedő lakton-funkciók arányának a hosszabb ideig tartó kezelés nem kedvez. Az utólagos hőkezelés a csoportok termikus bomlása révén csökkenti a felület savas karakterét. A hőkezelt mintákban a savas funkciós csoportok közül a fenol a leggyakoribb és a karboxil fordul elő a legkisebb koncentrációban.

A forrásponti kezelés hatására a felületi O/C arány közel 2,5-szörösére nő, a pH_{PZC} 3 alá csökken.

C3.3 A felületkémiaili különbségek hatása közel azonos morfológiájú szenek kölcsönhatásaiban

C3.3.1 Adszorpció gőzfázisból

C3.3.1.1 Nitrogéngőz-adszorpció

Az adszorbens szerkezetére igen érzékeny Tóth-féle ún. karakterisztikus adszorpciós függvény (KAF) [Tóth 2004] segítségével is analizáltuk a nitrogéngőz-adszorpciós eredményeinket.

Az $\frac{n^s}{n_0^s}$ relatív adszorbeált mennyiség p egyensúlyi nyomástól való függését leíró

$$\frac{n^s}{n_0^s} = \Theta_0 = \exp \left\{ - \int_p^{p_0} \frac{dp}{\psi(p)p} \right\} \quad (C7)$$

kifejezés I. típusú izotermák esetén $\psi(p) = K_T p^t + 1$ behelyettesítéssel a

$$\Theta_0 = \frac{(\chi_0)^{1/t} (p/p_0)}{\left[(\chi_0 - 1) + (p/p_0)^t \right]^{1/t}} \quad (C8)$$

alakra hozható. n^s a p egyensúlyi nyomásnál adszorbeált mennyiség, melynek értéke

n_0^s , ha $p \rightarrow p_0$ (p_0 a telítési nyomás). Az integrálás során $\chi_0 = 1 + \frac{1}{K_T p_0^t}$ -nek adódik,

K_T ill. $0 < t < 1$ a kölcsönhatási energiákkal ill. a felületi heterogenitással kapcsolatos

illesztési paraméterek [Tóth 1995]. A $\Theta_0 = \frac{n^s}{n_0^s}$ vs p/p_0 függvény egyetlen

„mestergörbébe” gyűjti mindazon rendszerek adszorpciós izotermáit, melyeknél a felület relatív szabadentalpia változása,

$$A_r^s(\Theta_0) = \frac{A^s(\Theta_0)}{A_Z^s} \quad (C9)$$

azonos. $A_r^s(\Theta_0)$ az $A^s(\Theta_0)$ szabadentalpia megváltozása ahhoz az A_Z^s szabadentalpia-változáshoz képest, amely a Z kompresszibilitási tényezővel jellemezhető kétdimenziós reális gáz adszorpciója során fellép [László és Tóth, elfogadva].

$$A_Z^s = \frac{Z RT n_0^s}{S} \quad (C10)$$

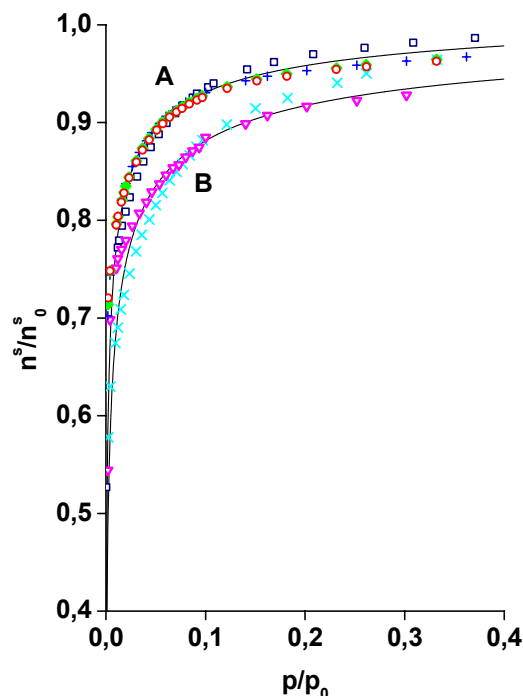
S az adszorbens fajlagos felülete.

$$A_r^s(\Theta_0) = \chi_0 \int_{\Theta_0}^1 \frac{d\Theta_0}{\chi_0 - \Theta_0^t} \quad (C11)$$

alakra hozható. A (C11) egyenlet alapján az azonos χ_0 és t értékeket adó rendszereknek azonos a relatív szabadentalpia változása és ugyanarra a KAF „mestergörbére” esnek [Tóth 2004].

A C27. ábra alapján az általunk vizsgált hasonló morfológiájú szenek két jól megkülönböztethető görbét adnak. A B görbére esnek a melegen savazott APET-ek, az A-ra az összes többi APET szén. A gázadszorpció és SAXS adatok alapján a

szenek morfológiailag igen hasonlóak. A kétfajta mérés szerint egybehangzóan csak az APETM3H minta esetén van említésre méltó különbség, de ez a minta is döntően mikropórusos.



C27. ábra APET szenek nitrogéngőz-adszorpciós izotermáiból számított karakterisztikus adszorpciós függvények. Az A jelű pontsereg az (□) APETV, (+) APETH3, (◆) APETH6 és (●) APETH6H, a B jelű az (×) APETM3 és (▽) APETM3H jelű szenektől származik

A felületkémai tulajdonságokat a gázadszorpció körülményeihez leginkább hasonló mérési körülmények között meghatározott XP spektrumok alapján kell összehasonlítani (C13 - C14. táblázat). Ennek alapján a kezeletlen ill. hidegen kezelt minták O/C arányai és a funkciós csoportok eloszlása jelentősen nem különböznek egymástól, míg a melegen savazott minták esetén az oxigén relatív koncentrációja lényegesen nagyobb. Ez módosítja a nitrogéngőz – adszorbens kölcsönhatást. Így nagyon valószínű, hogy a karakterisztikus adszorpciós függvények eltérő menetében megmutatkozó relatív adszorpciós szabadentalpia különbséget a hidegen és melegen kezelt felületek lényegesen különböző kémiai tulajdonsága okozza.

C3.3.1.2 Vízgőzadszorpció

Ha a mikropórusokat levegő helyett más közeggel, pl. vízgőzzel vagy szerves folyadékkal töltjük ki, a SAXS-jel intenzitása a levegőben mérthez képest csökken, a gőz ill. oldószer számára hozzáférhetetlen régiókban azonban változatlan marad. A

homogénnek tekintett fluid fázis eloszlásának jellemzésére annak relatív elektronsűrűségét vezettük be, melyet a következőképpen definiáltunk:

$$\rho(q) = \frac{\rho_C(1 - \sqrt{r(q)})}{\rho_L} \quad (C12)$$

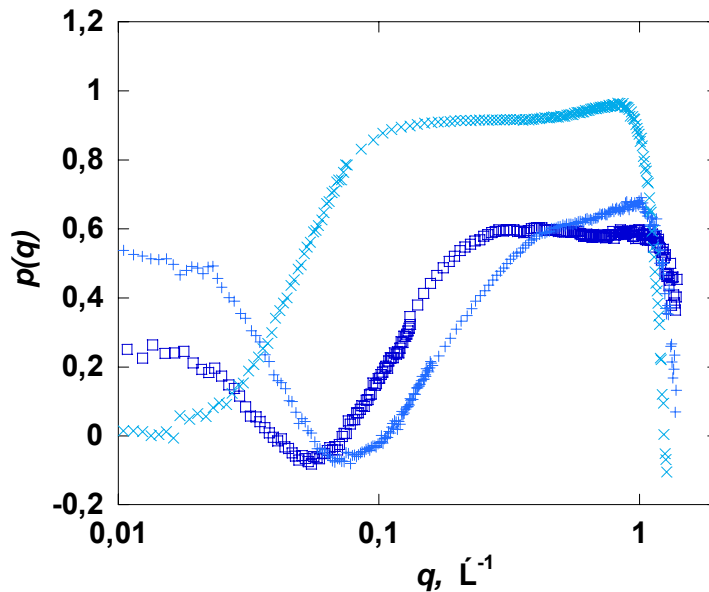
ρ_C ill. ρ_L a homogén szén- ill. a víz elektronsűrűsége. $\rho_C = N_A \frac{Z d_{\text{He}}}{M} 10^{-24}$ elektron/Å³, N_A az *Avogadro* szám, Z a szén rendszáma és M a relatív atomtömege, d_{He} a szénminta He-piknometriásan meghatározott valódi sűrűsége (g/cm³).

$$r(q) = \frac{[I(q) - b]_L}{[I(q) - b]_{\text{levegő}}} = \frac{[\rho_C - \rho(q)\rho_L]^2}{\rho_C^2} \quad (C13)$$

a gőzt/oldószert tartalmazó minta korrigált intenzitása a pl. a levegőben mért korrigált intenzitáshoz képest. b az atomi rendezetlenségből eredő háttér. Ezt a *Porod*-tartományból az

$$I(q) q^4 = K + b q^4 \quad (C14)$$

egyenletnek megfelelően az $I(q) q^4$ vs. q^4 ábrázolás tengelymetszeteként határozhatjuk meg.



C28. ábra A víz (C12) egyenlettel definiált relatív elektronsűrűség függvénye
(□) APETV és savval kezelt (+) APETH3 és (×) APETM3 szeneken

Vizsgáltuk kb. 50% relatív vízgőztartalmú közeggel adszorpciós egyensúlyba hozott APETV, APETH3 és APETM3 minta kisszögű röntgenszórását. A három szén elektronsűrűsége rendre 0,524, 0,548 és 0,452 elektron/Å³, a vize 0,334 elektron/Å³.

Mivel a víz kritikus mérete 0,27 nm [Hirschfelder 1954], a nitrogénhez képest molekulaszűrő hatás fellépésére nem kell számítanunk.

A vízgőz a szórásgörbe bizonyos régiókban csökkenti a mért intenzitást. A szórásgörbékből számított $p(q)$ relatív sűrűség függvényeket a C28. ábra mutatja. Az adszorbeált víz relatív sűrűsége a mikropórus-környezettől függ. Elméletileg $0 \leq p(q) \leq 1$, bár erős felület – adszorbátum kölcsönhatásnál a folyadék sűrűsége a pórusban meghaladhatja a szabad állapotú folyadékét [Findenegg 1971].

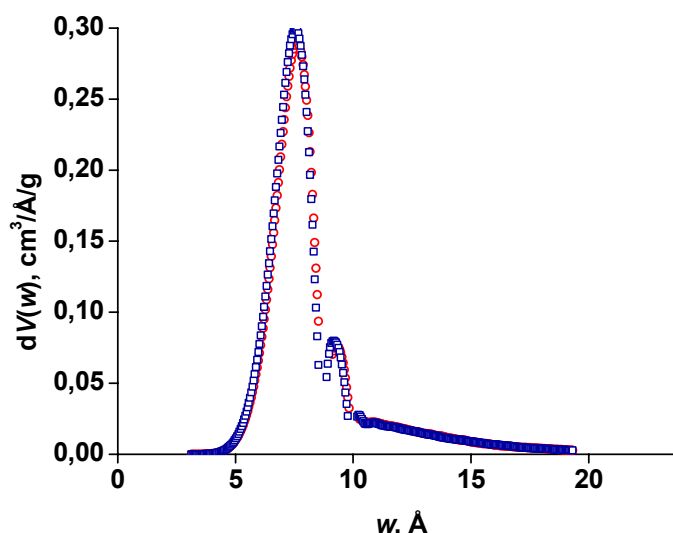
A vízgőz nem nedvesíti a szénfelületet, a vízgőz primer adszorpciója az aktív helyeket jelentő felületi funkciós csoportokon indul meg. Az APETV és APETH3 szenek, ahol a felületi aktív helyek száma az XPS mérések eredményei alapján hasonló és relatíve kicsi (porított állapotban az O/C arány 6,4 ill. 9,9%), hasonló lefutású görbét adnak. A kb. 1,5 ill. 3 nm alatti pórusok ($q \approx 0,4$ ill. $0,2 \text{ \AA}^{-1}$) részlegesen telítődnek vízzel ($p(q) > 0$). A $q < 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ tartományban, azaz kb. 20 nm-nél nagyobb méretű régiókban is alakulnak ki vízklaszterek, a felületi összetétellel összhangban az APETV mintán valamivel kevesebb, mint az APETH3-on. Ezzel szemben az APETM3 mintában, ahol a víz számára primer kötőhelyet jelentő felületi funkciós csoportok száma lényegesen nagyobb (O/C = 26,6%), a $0,1 \text{ \AA}^{-1} < q$ tartományban, azaz a kb. 6 nm-nél kisebb pórusokban teljes a kondenzáció, a BSU-k külső felületén pedig nincsenek vízklaszterek. SAXS tapasztalataink kvalitatív egyezést mutatnak a C26. ábrán látható gravimetriásan mért vízgőzadszorpció izotermákkal is.

A morfológiai hasonlóság miatt a vízgőz adszorpcióban tapasztalt eltérő viselkedés egyértelműen a minták eltérő felület kémiai tulajdonságaira, nevezetesen a felületi oxigéntartalom és a funkciós csoportok koncentrációjának jelentős különbségére vezethető vissza.

C3.3.1.3 Adszorpció formaldehid – víz biner gőzelegyből

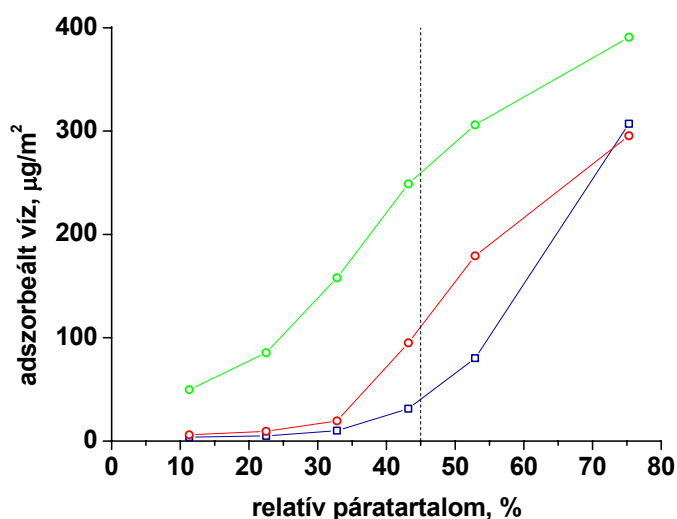
Ebben a kísérletsorozatban APETV, APETH6H és APAN szén viselkedését hasonlítottuk össze. Mindhárom szénminta mikropórusos és hasonló pórusméret-eloszlást mutat (C20. és C29. ábra), az APET és APETH6H eloszlási görbéje gyakorlatilag átlapol [László 2005]).

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén



C29. ábra (□) APETV és (●) APETH6H minta HK pórusméreteloszlása

A három szénminta a várakozásoknak megfelelően S-alakú vízgőz adszorpció izotermát ad (C30. ábra) [Bandosz 2003].

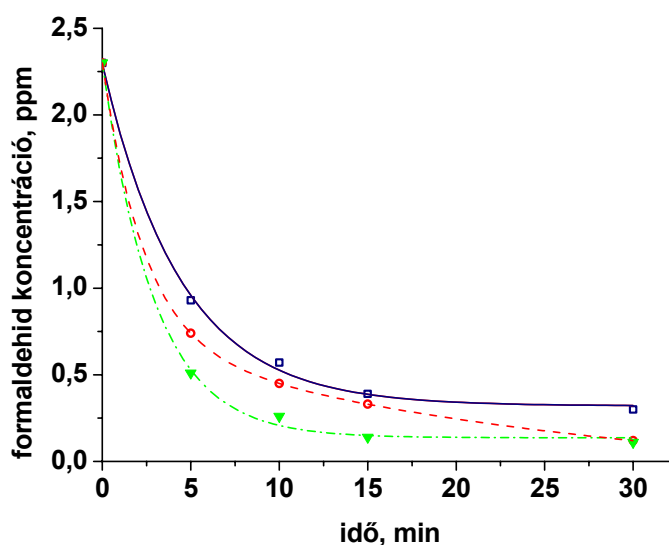


C30. ábra APETV (□), APETH6H (●) és APAN (●) szénminták vízgőz adszorpció izotermái 20 °C-on. A szaggatott vonal a formaldehid-szorpciónál alkalmazott 45%-os relatív páratartalmat jelöli.

Az APETH6H és az APAN felületi heteroatom-koncentrációja azonos (C6. ill. C12. táblázat), de az utóbbi esetében azok fele nitrogén. Miután a N-atomok egy része inkorporálódik a grafitsíkba (C9. ill. C17. ábra N-Q típus) és így póruson belüli gócképzőként viselkedik, a N heteroatomot is tartalmazó APAN szén felületegységre vonatkoztatott vízgőzadszorpciója a legnagyobb a teljes méréstartományban. Az APETV és APETH6H vízgőzfelvétele kb. 25% páratartalomig nem mutat különbséget, a 25 - 70% tartományban a savval kezelt vízgőz adszorpciója a nagyobb. A formaldehid-szorpció közegéül használt 45% relatív páratartalomnál az

arány több, mint kétszeres. Itt az APETV, APETH6H és APAN felületi borítottsága rendre 13, 36, ill. 87% (a víz felületigénye $0,111 \text{ nm}^2/\text{molekula}$ [Webster 1998]).

2,3 ppm kiindulási formaldehid-koncentrációjú térben 30°C -on vizsgáltuk a toxikus szerves molekula megkötésének kinetikáját (C31. ábra). (Annak ellenére, hogy a karcinogén formaldehid a légzőrendszerre igen veszélyes, a bútortiparban még mindig gyakran alkalmazott favédőszer. A zárttéri levegőből történő eltávolítására leggyakrabban aktív szenet használnak.)



C31. ábra Formaldehid megkötés kinetikája 45% relatív páratartalmú közegből különböző felületkémiai aktív szenekben 30°C -on (kezdeti formaldehid koncentráció 2,3 ppm).

A mért értékek: □: APETV, ●: APETH6H és ●: APAN. A vonalak exponenciális illesztések

A kis kezdeti koncentráció miatt kizárható, hogy a formaldehid a gőzfázisban dimerként van jelen. Az APETV és az APAN szén esetén mérési pontjainkra a legjobb illesztést az $y = y_0 + A \exp(-x/\tau)$, ahol τ az időállandó) függvény, míg a magas oxigéntartalmú APETH6H esetén a két exponenciális tagot tartalmazó $y = y_0 + A_1 \exp(-x/\tau_1) + A_2 \exp(-x/\tau_2)$ függvény adta. A C17. táblázatban foglaltam össze az illesztési paramétereket és az azokból meghatározott maximálisan megkötött formaldehid mennyiségét.

Az időállandó érzékeny a felület kémiai tulajdonságaira. A folyamat mindhárom szén esetén igen gyors, ami a formaldehid erősen elektrofil jellegének tulajdonítható. Ugyanakkor, az APAN felületegységre vonatkoztatva négyszer annyi formaldehidet köt meg, mint az APET szenek. Ez a formaldehid és a nitrogéntartalmú funkciók

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

C17. táblázat A formaldehid megkötés kinetikai paraméterei. A τ_i időállandókat az $y = y_0 + A \exp(-x/\tau)$ (APETV, APAN) és az $y = y_0 + A_1 \exp(-x/\tau_1) + A_2 \exp(-x/\tau_2)$ (APETH6H) egyenlettel illesztettük

| Minta | Az exponenciális illesztéssel meghatározott τ_i időállandó, min | Az exponenciális illesztéssel meghatározott formaldehid határkoncentráció ^a , ppm | Adszorpciós kapacitás ^b , $\mu\text{l/g carbon}$ | $\frac{\text{molekula}^c}{100 \text{ nm}^2}$ |
|---------|--|--|---|--|
| APET | $\tau_1 = 4,4$ | 0,32 | 13,5 | 15,7 |
| APETH6H | $\tau_1 = 2,4$ $\tau_2 = 26,4$ | 0,21 | 14,0 | 15,5 |
| APAN | $\tau_1 = 2,9$ | 0,14 | 14,0 | 65,7 |

^a a formaldehid egyensúlyi koncentrációja;

^b a kezdeti és egyensúlyi formaldehid-koncentrációból számított érték;

^c az adszorpciós kapacitás és S_{BET} arányából számított érték

csoportok között létrejövő kémiai reakcióknak tulajdonítható [Tanada 1999]: a bázikus tulajdonságú felületi csoportok könnyen reakcióba lépnek a vizsgálati körülményeink között már a levegő oxigénjének hatására is hangyasavvá alakuló formaldehiddel. Az APETV és APETH6H esetén a megkötött formaldehid/bázikus csoport arány közel van 1-hez, míg az APAN esetén 1,3. A felületi borítottság az egyensúlyi formaldehid koncentráció elérésekor sem éri el a névleges egymolekulás értéket. Az APET és az APETH6H formaldehid-felvétele azonos, a felület salétromsavas kezelése nem befolyásolja a megkötött formaldehid mennyiségét, a kinetikát azonban igen. Ez a víz és a formaldehid kompetitív szorpciójára vezethető vissza. A nagy felületi oxigén-koncentrációjú APETH6H szén esetén a kinetikai görbe illesztéséből két időállandót lehetett meghatározni. A gyorsabb folyamat, melynek időállandója a három minta esetén gyakorlatilag azonos, a formaldehid szorpciójára jellemző, míg a lassabb a vízgőz adszorpciónak tulajdonítható. Az APAN és APETV esetében a vízfelvétel annyira lassú, hogy a nagy időállandó miatt a második exponenciális tag gyakorlatilag állandó és ezért beleolvad y_0 -ba.

Az APAN fajlagosan nagy formaldehid-szorpciója és az APETH6H relatíve gyors vízmegkötése egyaránt a felület kémiai tulajdonságaival magyarázható.

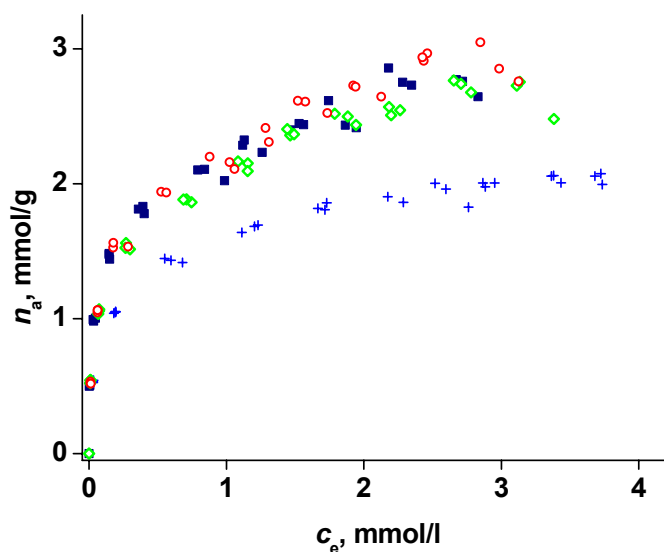
C3.3.2 Adszorpció folyadékfázisból – Kölcsönhatások híg vizes oldatokban

A környezetvédelmi szempontból kiemelt fontosságú fenol (C18. táblázat) adszorpcióját vizsgáltuk APET, APETH3, APETH3H és APETH6H szenek pH = 3 és pufferolatlan híg vizes oldatból. Az egyensúlyi izotermák a C28 - C29. ábrán láthatók.

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

C18. táblázat A fenol fizikai kémiai tulajdonságai

| M | $pK_a^{20\text{ °C}}$ | oldhatóság ^{20 °C} g/l | Felületigény nm ² /molekula | Hivatkozás |
|-------|-----------------------|------------------------------------|---|------------------|
| 94,11 | 9,89 | 82 | 0,437 | [McClellan 1967] |
| | | | 0,42 | [Snyder 1968] |
| | | | 0,43 | [Biniak 1997] |
| | | | 0,30 | [Brasquet 1997] |



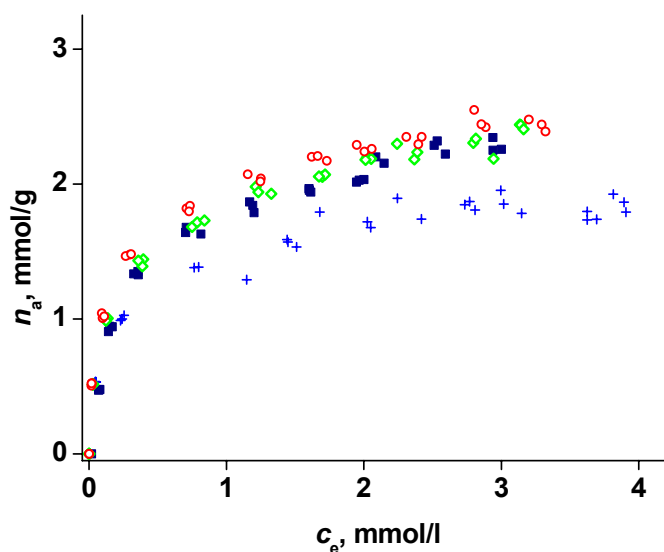
C28. ábra Fenol izotermák pufferolatlan vizes oldatból ■: APET, +: APETH3, ◇: APETH3H és ●: APETH6H szénen.

A *Langmuir*-ill. *Freundlich*-illesztés paramétereit a C19 - C20. táblázatban találhatók

Az izotermák a *Giles*-féle osztályozás szerint L típusúak [Giles 1960], így jól közelíthetők a *Langmuir*-modell segítségével (C19. táblázat). Fontos megjegyezni, hogy az aktív szenek felülete igen heterogén, így a monoenergetikus *Langmuir*-modell átlagos *K* paramétere a tényleges kölcsönhatásokról nem adhat valódi információt. A C20. táblázat adatai alapján *Freundlich*-egyenlet hasonlóan jól használható. Diskusszióinkban a *Langmuir*-paraméterekre támaszkodunk, mert azokhoz fizikai tartalom is rendelhető.

L-típusú izoterma akkor adódik, ha az aromás gyűrű a felülettel párhuzamosan adszorbeálódik és nincs erős versengés az adszorbátum és az oldószer között. Vízből aktív szén felületére a fenol adszorpciója 30 - 34 kJ/mol entalpiaváltozással jár [Stöckli 2001], ennél kb. 20 kJ/mol-lal kisebb a víz szorpciójához tartozó érték [László, Podkoscielny et al 2003].

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén



C29. ábra Fenol izotermák pH = 3 vizes oldatból ■: APET, +: APETH3, ◇: APETH3H és ○: APETH6H szénen.

A *Langmuir*-ill. *Freundlich* illesztés paraméterei a C19 – C20. táblázatban találhatóak

C19. táblázat Fenol adszorpciója APET szénen - a *Langmuir*-illesztés alapján

| | közeg | n_m mmol/g | K l/mmol | R^2 | $\frac{\text{nm}^2}{\text{fenol}}$ | $\frac{\text{fenol}}{100 \text{ nm}^2}$ | fenol funkciós csoport |
|---------|---------------|-----------------|---------------|--------|------------------------------------|---|---------------------------|
| APET | puffer nélkül | 2,79 | 6,58 | 0,9862 | 0,86 | 116 | 5,4 |
| | pH = 3 | 2,50 | 2,92 | 0,9925 | 0,96 | 104 | 4,8 |
| APETH3 | puffer nélkül | 2,14 | 4,29 | 0,9948 | 1,02 | 98 | 2,3 |
| | pH = 3 | 1,92 | 4,21 | 0,9845 | 1,14 | 88 | 2,1 |
| APETH3H | puffer nélkül | 2,79 | 4,98 | 0,9882 | 0,82 | 122 | 3,5 |
| | pH = 3 | 2,41 | 4,52 | 0,9933 | 0,95 | 105 | 3,2 |
| APETH6H | puffer nélkül | 3,00 | 4,93 | 0,9847 | 0,80 | 125 | 4,4 |
| | pH = 3 | 2,55 | 4,93 | 0,9943 | 0,94 | 106 | 3,7 |

A pH egyaránt befolyásolja a szénfelület és a fenol tulajdonságait.

A különböző szenek összehasonlítására a *Langmuir*-modellből meghatározott telítési adszorpciós kapacitás, n_m és a fajlagos felület, S_{BET} kombinálásával számítható egységnyi felületen adszorbeált fenolmennyiséget valamint az n_m és a *Böhm*-titrálással meghatározott felületi funkciós csoportok koncentrációjának arányából (C15. táblázat) adódó, egy funkciós csoportra jutó adszorbeált fenolmolekulák számát használhatjuk. BET felület alkalmazását indokolja, hogy a fenol szorpciója

során réteget képez a mikropórusok felületén [László és Szűcs 2001]. Funkciós csoportok a turbosztatikus rétegek peremén helyezkednek el. Mivel az egy funkciós csoportra jutó fenolok aránya >1 , a szorpcióban a rétegek közti tér meghatározó szerepet játszik.

C20. táblázat Fenol adszorpciója APET szeneken - a *Freundlich*-illesztés alapján

| | közeg | n | K_F | R^2 |
|---------|---------------|------|-------|--------|
| APET | puffer nélkül | 4,35 | 2,20 | 0,9848 |
| | pH = 3 | 3,42 | 1,72 | 0,9768 |
| APETH3 | puffer nélkül | 3,68 | 1,52 | 0,9782 |
| | pH = 3 | 3,61 | 1,36 | 0,9624 |
| APETH3H | puffer nélkül | 3,66 | 2,07 | 0,9916 |
| | pH = 3 | 3,21 | 1,76 | 0,9822 |
| APETH6H | puffer nélkül | 3,41 | 2,23 | 0,9838 |
| | pH = 3 | 3,44 | 1,88 | 0,9782 |

Az izotermák ill. az illesztési paraméterek alapján megállapíthatjuk, hogy az n_m adszorpciós kapacitás valamennyi szén esetében kisebb a pufferolt közegben, mint pH = 3 esetén.

Az egy fenolmolekulára jutó, $\frac{S_{BET}}{n_m N_A}$ képlettel számított felületet a C18. táblázat

irodalmi adataival összehasonlítva megállapítható, hogy a határfelületi réteg a fenolon kívül vízmolekulákat is tartalmaz. A savas pH-jú közeg kb. 5%-kal csökkenti a fenol számára hozzáférhető felületet a víz javára. Az APET és a hőkezelt szenek (APETH3H és APETH6H) esetében a fenolfelvétel és annak pH-függése hasonló. Ez nem meglepő, mert a felület kémiai természetét makroszkopikusan jellemző pH_{PZC} mindhárom szén esetén hasonló.

Az APETH3 savas karakterű szénen, ahol a karboxil-csoportok koncentrációja a legnagyobb, 16%-kal kisebb a fenolfelvétel. Valószínűsíthető, hogy még pH = 3 esetén is vannak deprotonált funkciós csoportok a felületen, míg a fenol ezen a pH-n molekuláris állapotú. Ehhez hozzájárul, hogy a turbosztatikus rétegek szélein elhelyezkedő deprotonált felületi funkciós csoportokhoz hidrogénhíddal kapcsolódó fenol sztérikusan blokkolhatja további fenolok belépését a rétegek közti térbe.

A kezelt minták esetén az adszorpciós kölcsönhatás átlagos erőssége (a K paraméter) gyakorlatilag független a pH-tól. A fenol adszorpcióját a víz versenyképessége is rontja. A kezeletlen APET esetén szignifikáns a különbség a

két kölcsönhatási paraméter között. Modellszámítások alapján az APET-nél a legheterogénebb energiaeloszlás semleges pH-nál adódik [László, Podkościelny et al 2003], mivel ilyenkor a fenol és a funkciós csoportok – pK_a értéküktől függően – protonált és deprotonált formában is előfordulhatnak. $pH = 3$ esetén az erős protonáltság miatt a diszperziós kölcsönhatás a meghatározó. A nem pufferolt oldatban a szén bázikus karaktere miatt – a víz pH-ját kismértékben növeli - a fenol egy része anionos formában van jelen, míg a felület egy része még pozitív töltésű lehet. Az így fellépő elektrosztatikus vonzás jelentősen megnöveli a pusztán diszperziós kölcsönhatáshoz képest K értékét.

C4 Összefoglalás – Új eredmények

A polietiléntereftalátból (PET) és poliakrilnitrilből (PAN) készített hamumentes mikropórusos aktív szenek jó modell anyagul szolgálnak, hogy a szénfelület kémiai tulajdonságai és a szorpciós tulajdonságok közti összefüggéseket vizsgálhassuk. A morfológia és a felület kémiai tulajdonságainak hatása elkülöníthető legyen, a két prekursorból ill. a PET alapanyagú szén salétromsavas kezelésével azonos morfológiájú, de különböző kémiai tulajdonságú szeneket állítottunk elő. Ezek morfológiáját és felületkémiai tulajdonságait többfajta módon is jellemeztük. Ez utóbbi azért is indokolt, mert vizes közegben a funkcionizált szenek felületkémiaja megváltozik. A felület kémiai tulajdonságainak hatását az aktív szén környezetvédelmi alkalmazhatóság szempontjából fontos paramétereire gőz- és folyadékfázisból történő adszorpció folyamatokban.

Új tudományos eredmények:

Polietiléntereftalátból (PET) és poliakrilnitrilből (PAN) ismert kétlépéses fizikai aktiválással hamumentes mikropórusos aktív szeneket állítottunk elő (APET és APAN). Fajlagos felületük jelentős különbsége ellenére polidiszperz mikropórus-eloszlásuk igen hasonló.

1. Az APET szén XPS vizsgálatával megállapítottuk, hogy az oxigén és szén atomok felületi aránya, O/C = 4,5%. A jellegzetesen aszimmetrikus C1s széncsúcs dekomponálásával a felületen grafitos szenet (-C-C-, -C-H), fenol, alkohol és éter (C-O), karbonil vagy kinon csoportot (C=O, O-C-O), karboxil vagy észter csoportot (O=C-O) és az aromás rendszer $\pi - \pi^*$ átmeneteit azonosítottuk.

2. Megállapítottuk, hogy vizes közegben az APET a víz pH-ját kismértékben megnöveli. A titrált felületi funkciós csoportok koncentrációja ~25 csoport/100 nm². A felületen kb. azonos koncentrációban alakulnak ki a savas karakterű karboxil- és fenolos OH-csoportok, míg a lakton mennyisége elhanyagolható. A titrált felületi funkciós csoportok közel 60%-a bázikus karakterű.

3. Az APAN szén XPS vizsgálatával megállapítottuk, hogy az O/C ill. O/N egyaránt közel 6 - 6 %. A C1s csúcs dekomponálásából az APETnél felsorolt valamennyi speciést azonosítottuk. Az N1s régió elemzésével N-6, vagy piridin-típusú, N-5, azaz pirrol és/vagy piridon-típusú, N-Q vagy kvaterner és N-oxidok formában lévő nitrogén

atomokat azonosítottunk. Ezek megoszlása alapján minden negyedik nitrogénatom beépül a grafitsíkba épül be.

4. Az APAN szénen, mely a víz pH-ját kismértékben megnöveli, a felületi funkciócsoporthoz tartozó koncentrációja ~ 75 csoport/100 nm², melyek 75%-a bázikus karakterű.

Az APET szén kb. 40 °C-on (hidegen) és a reakcióelegy forráspontján (melegen) történő tömény salétromsavas kezelésével, majd vizes extrahálásával funkcionizált szeneket állítottunk elő. A kapott szenek egy részét 30 percig 700 °C-on hőkezeltük.

1. A kapott szenek morfológiáját SEM, SAXS és nitrogéngőz-adszorpciósmérésekkel jellemeztük.

1.1 Megállapítottuk, hogy a 3 órán át savval kezelt APET minták felülete, a kezelési hőmérséklettől függetlenül, kb. 1 μ m-es felületi tagoltságú. A savval kezelt és a kiindulási szén morfológiai tulajdonságai a fajlagos felület különbségek ellenére igen hasonlóak:

- A hidegen savazott minták fajlagos felülete 1100 - 1200 m²/g, 96 %-ban mikropórusosak, átlagos pórusméretük 0,8 - 0,9 nm. A 0,5 - 2 nm mikropórus tartományban a polidiszperz pórusméret-eloszlásnak 0,84 nm-nél maximuma van.

- A forrásponton történő kezelés drasztikusan, kb. 75 %-kal csökkenti a szén fajlagos felületét, de a mikropórusos karakter nem, az átlagos pórusméret pedig csak kis mértékben változik: A pórusméret-eloszlásban 1,56 nm-nél megjelenő kis relatív intenzitású új csúcs egyes rendezett rétegek teljes eloxidálódásából származik.

- A 30 - 600 nm mérettartományban mindhárom felület a $D_s = 2,4$ fraktáldimenzióval jellemezhető.

- A SAXS-görbék $q = 10^{-1}$ Å⁻¹ környezetében detektált platójának analízise alapján közel 1,9 nm távolságban elhelyezkedő kb. 1,6 nm átmérőjű turbosztraktikus elemi szerkezeti egységek (basic structural unit, BSU) amorf mátrixban elosztatott szilárd oldata.

1.2 A forrásponton történő savazás a mechanikai tulajdonságok romlásához vezet. Ennek jele a szálásodás, a valódi sűrűség csökkenése, a nitrogéngőz-adszorpciónál tapasztalt kisnyomású hiszterézis és a szerves oldószerekben a kolloid mérettartományban tapasztalt 45 - 80% duzzadás. A duzzadás makroszkopikus mértéke ciklohexánban 3%. Míg a hidegen kezelt minták szerkezete nem érzékeny az

utólagos hőkezelésre, a forrásponton savazott minták utólagos hőkezelése a mechanikai stabilizálódásához vezet és önaktiválódás révén a fajlagos felület és az átlagos pórusméret növekedésével jár. A mintasorozatból a gázadszorpciós és SAXS vizsgálatok alapján szerkezetileg hasonló szeneken lehetséges a felületkémi hatások morfológiától független szisztematikus vizsgálata.

2. A felületkémi vizsgálatok eredményei

2.1 Az a tény, hogy az egyes funkciós csoportok aránya nem monoton változik arra utal, hogy mind a savazás, mind a hőkezelés összetett kémiai folyamat, mely a különböző csoportok eltérő kinetikájú képződésével, átalakulásával és bomlásával jár.

2.2 Míg a forrásponti kezelés hatására a felületi O/C arány közel 2,5-szörösére nő, a 40 °C-os savas kezelés nem okoz változást sem a felület O/C arányában, sem a C1s formák eloszlásában. Vizes közegben a csoportok mennyisége és eloszlása jelentősen megváltozik. A szén pH-ja a savas irányba tolódik el kb. 3 egységgel. A kezelés időtartamától függően a funkciós csoportok felületi koncentrációja 38 - 48 csoport/100 nm², melyen belül a savas csoportok aránya a kezelési időtartamtól gyakorlatilag függetlenül csaknem 80%. A karboxil- és fenol speciek aránya a kezelési idővel növekszik, míg a savasságban köztük elhelyezkedő lakton-funkciók arányának a hosszabb ideig tartó kezelés nem kedvez.

2.3 A savas kezelést követő hőkezelés a szénfelület bázikus jellegét növeli. A savas funkciós csoportok közül a fenol a leggyakoribb és a karboxil fordul elő a legkisebb koncentrációban valamennyi vizsgált minta hőkezelése után.

Hasonló morfológiájú mintákon vizsgáltuk, hogy a felület eltérő kémiai tulajdonságai milyen következményekkel járnak a környezetükben lévő gőz- ill. folyadékfázissal történő adszorpciós kölcsönhatásokban.

1.1 APET ill. salétromsavas és esetenként azt követően hőkezeléssel készült mintákon meghatározott alacsony hőmérsékletű nitrogéngáz adszorpciós izotermáit az adszorbens szerkezetére igen érzékeny Tóth-féle karakterisztikus adszorpciós függvényrel vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a kezeletlen ill. alacsony hőmérsékleten kezelt szenek relatív szabadentalpia változása azonos és eltér a forrásponton kezelt APET minták ugyancsak azonos relatív szabadentalpia változásától.

1.2 Elsőként definiáltuk és alkalmaztuk a SAXS szórásgörbékből meghatározható relatív elektronsűrűség függvényét az aktív szén pórusait kitöltő fluid fázis (gőz vagy szerves oldószer) eloszlásának jellemzésére. Ennek segítségével megállapítottuk, hogy a kb. 27% O/C értékű minta 6 nm-nél szűkebb pórusai mind vízzel teltek, de a 20 nm-nél szélesebb pórusaiban ill. a külső felületén nincsen szorbeált víz. Ezzel szemben, 6 - 10% O/C arányú mintáknál csak az 1,5 - 3 nm-esnél kisebb mikropórusok is csak részlegesen telítettek, viszont a külső felületükön is vannak vízklaszterek.

1.3 Vízzel extrahált APET, oxidált APET és APAN szén formaldehid-megkötésének kinetikáját vizsgáltuk 2,3 ppm formaldehidet tartalmazó 45%-os relatív vízgőztartalmú közegből. Mindhárom szén mikropórusos, az oxidált APET és az APAN XPS-sel meghatározott heteroatom/szén felületi aránya közel azonos volt, de az APAN esetén a heteroatom kb. 50 - 50 %-ban volt nitrogén és oxigén.

Az egyensúlyi összetétel mindhárom esetben 30 percen belül beállt. A felületi borítottság csak az APAN esetén haladta meg a 90%-ot. Megállapítottuk, hogy az APET és az APAN formaldehid-megkötése egyetlen (4,4 ill. 2,9 min) időállandóval jellemezhető, mert a víz szorpciója mérhetetlenül lassú. Az oxidált APET esetén két időállandót határoztunk meg (2,4 ill. 26,4 min). A rövidebb érték a formaldehid, a hosszabb a víz kinetikájára jellemző.

1.4 Híg vizes oldatokból fenol adszorpciós izotermákat határoztunk meg különböző módon kezelt APET szeneken puffer nélkül és savas, pH = 3, közegből. Az izotermák a *Langmuir* és a *Freundlich* modellel egyaránt jól illeszthetők. A nem pufferolt oldatból minden esetben nagyobb szorpciós kapacitásokat határoztunk meg, mint pH = 3 esetben. A legnagyobb fajlagos adszorpciós kapacitást a savazott + hőkezelt mintákon, a legkisebbet a csak savazott mintán tapasztaltuk. A kezelt minták K egyensúlyi állandója gyakorlatilag független a pH-tól és a felület kémijától, mert a szén savas karaktere miatt eltolja a pH-t és a fenol a nem pufferolt esetben is molekuláris állapotban van. A közel semleges pH-jú kezeletlen APET esetén a kölcsönhatás eltérő, mert a diszperziós kölcsönhatáshoz elektrosztatikus vonzás is járul.

C5 Irodalomjegyzék

- Adib, F., Bagreev, A., Bandosz, T. J. *Langmuir*, **2000**, 16, 1980.
- Avnir, D., Farin, D., Pfeifer, P. *New J. Chem.* **1992**, 16, 439.
- Bandosz, T.J., Biggs, M. J., Gubbins, K. E., Hattori, Y., Iiyama, T., Kaneko, K., Pikunic, J., Thomson, K. T. in *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 28 (Ed. LR Radovic) Dekker, New York, 2003, p. 41.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stöckli, H.F. *Active carbon*. Dekker, New York, 1988, p.119.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
- Barton, SS: *Colloid Polym. Sci.*, **1986**, 264, 176.
- Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J., Swiatkowski, A. *Carbon*, **1997**, 35, 1799.
- Biscoe, J., Warren, B. E. *J. Appl. Phys.*, **1942**, 13, 364.
- Bismarck, A., Würtz, C., Springer, J. *Carbon*, **1999**, 37, 1019.
- Bóta, A., László, K., Nagy, L. G., Copitzky, T. *Langmuir*, **1997**, 13, 6502.
- Böhm, H. P., Diehl, E., Heck, W., Sappok, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3(10), 669.
- Böhm, H. P., In: Eley, D. D., Pines, H., Weisz, P. B., editors, *Advances in Catalysis*, Vol. 16, New York: Academic Press, 1966, p. 179.
- Böhm, H. P., Voll M. *Carbon*, **1970**, 8, 227.
- Böhm, H. P., *Carbon*, **2002**, 40, 145.
- Brasquet, C., Le Cloirec, P. *Carbon*, **1997**, 35(9), 1307.
- Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 10, 2682.
- Cheremishinoff, N. P., Moressi, A. C. 1978. in Cheremisinoff, N. P., Ellerbusch F. (eds.) *Carbon Adsorption Handbook* p. 1. Ann Arbor: Ann Arbor Science.
- Contescu, A., Contescu, C., Putyera, K., Schwarz, J. A. *Carbon*, **1997**, 35, 83.
- Contescu, A., Vass, M., Contescu, C., Putyera, K., Schwarz, J. A. *Carbon*, **1998**, 36, 247.
- Cookson, J.T., 1978. In: Cheremisinoff, P. N., Ellerbusch, F. (Eds.), *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, p. 241.
- Cooney, D. O., 1980. *Activated Charcoal: Antidotal and other Medical Uses*. New York: Dekker, NY.
- Coughlin, R. W., Ezra, F. S. *Environ. Sci. Technol.*, **1968**, 2, 291.
- Dąbrowski, A., Jaroniec, M. *Advances Colloid Interface Sci.* **1990**, 31, 155.
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. *Chemosphere*, **2005**, 58, 1049.
- Debye, P., Bueche, R. M. *J. Appl. Phys.*, **1949**, 20, 518.
- Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullón, I., Grulke, E. A., 2001. In: Radovic, L. R. (Ed.). *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27, p. 1.
- Donnet, J. B. *Carbon*, **1968**, 6, 161.
- Dubinin, M. M., Radushkevich, L. W., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1947**, 55, 327.
- Dubinin, M. M. *Carbon*, **1980**, 18, 355.
- Erdey-Grúz, T., Scay, G. *Elméleti fizikai kémia II. Kötet*, Tankönyvkiadó Budapest, 1964.
- Figuerido, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Órfão, J. J. M. *Carbon*, **1990**, 37, 1379.
- Findenegg, G.H. *J.Coll. Interf. Sci.* **1971**, 35, 249.
- Garten, V. A., Weiss, D. E., *Austral J. Chem.*, **1957**, 10, 309.
- Gergova, K., Petrov, N., Eser, S. *Carbon*, **1994**, 32, 693.
- Giles, C.H., Mac Ewan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. J. *Chem. Soc.* **1960**, 3974.
- Golden, T. C., Jenkins, R. G., Otake, Y., Scaroni, A. W. 1984. In: Sarangapani, S., Akridge, J. R., Schumm, B. (Eds.), *The Electrochemistry of Carbon*, 61. The Electrochemistry Society, Princeton.
- González, M. T., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F. *Carbon*, **1994**, 32, 1407.
- Greenspan, L., *J. Res., National Bureau of Standards*, **1977**, 81A, 89.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*, London: Academic. 1982.
- Groszek, A. J. *Carbon*, **1987**, 25, 718.
- Groszek, A. J. *Prof. Roy. Soc. London A*314:473, 1970.
- Grzyb, B., Machnikowski, J., Weber, J. V. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2004**, 72(1), 121.
- Harris, P. J. F. *Impact of the Discovery of Fullerenes on Carbon Science in Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 28 (Ed. LR Radovic) Dekker, New York, 2003, p. 1.
- Heidenreich, R. D., Hess, N. M., Ban, L. L. *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, 1, 1.
- Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. D. in *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley New York, 1954, p. 1110.
- Hoinkis, E., Ziehl, M. *Carbon* **2003**, 41, 2047.
- Horváth, G., Kawazoe, K. *J. Chem.Eng. Japan*, **1983**, 16, 470.
- Hunter, C. A., Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5525.

- Jagiello, J., Bandosz, T. J., Schwarz, J. A. *Carbon*, **1992**, 30, 63.
- Jagiello, J., Bandosz, T. J., Schwarz, J.A. *Carbon*, **1994**, 32, 1026.
- Jankowska, H., Swiatkowski, A., Choma, J., *Active Carbon*. Chichester: Ellis Horwood, p. 75.
- Kaneko, K., Hanzawa, Y., Iiyama, T., Handa, T., Suzuki, T. *Pacific Basin Workshop on Adsorption Science and Technology*, May 7-10, 1997, Kisarazu, Japan.
- Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Matzner, S., Böhm, H. P. *Carbon*, **1999**, 37, 1143.
- Kinoshita, K. *Electrochemical and Physicochemical Properties*. Wiley, New York, 1988.
- Kotov, N. A., Dekany, I., Fendler, J. H. *Advanced Materials*, **1996**, 8(8), 637.
- Lahaye, J., Nange, G., Bagreev, A., Strelko, V. *Carbon*, **1999**, 37, 585.
- Laine, N. R., Vasola, F. J., Walker Jr, P. L. *J Phys Chem*, **1963**, 67, 2030.
- Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1918**, 40, 1361.
- Lastoskie, C.; Gubbins, K. E.; Quirke, N. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4786.
- László, K., Bóta, A., Nagy, L. G., Cabasso I. *Colloids and Surfaces*, **1999**, 151(1-2), 311.
- László, K., Bóta, A., Nagy, L. G. *Carbon*, **2000**, 38(14), 1965.
- László, K. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2001**, 107(7-8), 345.
- László, K., Szűcs A. *Carbon*, **2001**, 39(13),1945.
- László, K., Josepovits, K., Tombácz, E. *Analytical Sciences*, **2001**, 17(Special Issue) i1741.
- László, K. in *Role of Interfaces in Environmental Protection. NATO ASI Series IV. Earth and Environmental Sciences* Vol. 24, Ed.: S. Bárány, Kluwer, Dordrecht, 2003, pp. 379.
- László, K., Podkościelny, P., Dąbrowski, A. *Langmuir* **2003**, 19(13), 5287.
- László, K., Tombácz, E., Josepovits, K., Erdőhelyi, A. Carbon'03 International Conference on Carbon, 2003. július 6-10., Oviedo, Spanyolország, CD ROM of Extended Abstracts E131.
- László, K., Marthi, K., Rochas, C., Ehrburger-Dolle, F., Livet, F., Geissler, E. *Langmuir* **2004**, 20, 1321.
- László, K. *Microporous Mesoporous Materials*, **2005**, 80, 205.
- László, K., Tóth J. *J. Coll. Int. Sci.*, elfogadva
- Leon y Leon, C.A., Radovic, L. R. In Thrower, P. A. (Ed.), *Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces, Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 24, Marcel Dekker, New York, 1994, p.213.
- Lillo-Rodenas, M. A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. *Carbon*, **2003**, 41, 267.
- Lopez-Ramon, M. V., Stöckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F. *Carbon*, **1999**, 37, 1215.
- Lussier, M. G., Shull, J. C., Miller, D. J., *Carbon*, **1994**, 32, 1493.
- Lyklema, H., *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 895.
- Macia-Agullo, J. A., Moore, B. C., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. *Carbon*, **2004**, 42, 1367.
- McClellan, A. L., Harnsberger, H.F.J. *J Colloid Sci.* **1967**, 23, 577.
- Molina-Sabio, M., Gonzalez, M. T., Rodriguez-Reinoso, F., Sepúlveda-Escribano, A. *Carbon* **1996**, 34(4), 505.
- Moreno-Castilla, C, Ferro-García, M. A., Joly, J. P., Bautista-Toledo, I., Carrasco-Marín, F., Rivera-Utrilla, J. *Langmuir*, **1995**, 11, 4386.
- Moreno-Castilla, C, López-Ramón, M. V., Carrasco-Marín, F. *Carbon*, **2000**, 38, 1995.
- Mowla, D, Do, D. D., Kaneko, K. 2003. In: Radovic, L. R. (Ed.). *Chemistry and Physics of Carbon*, A Series of Advances. vol. 28. p. 229.
- Müller, G., Radke, C.J., Prausnitz, J.M., *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84, 369.
- Nevskaia, D. M., Santianes, A., Muñoz, V., Guerrero-Ruiz, A. *Carbon*, **1999**, 37, 1065.
- O'Malley, B., Snook, I., McCulloch, D. *Phys. Rev.*, **1998**, B 57, 14148.
- Oberlin, A. *Carbon*, **1984**, 22, 521.
- Oberlin, A. In *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower, P. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1990; Vol. 22.
- Onyestyák, G, László, K., Rees, L. V. C.: *Helvetica Chimica Acta*, **2004**, 87, 1888.
- Otake, Y., Jenkins, R. G. *Carbon*, **1993**, 31(1), 109.
- Papirer, E., Li, S., Donnet, J. B. *Carbon*, **1987**, 25, 243.
- Papirer, E., Dentzer, J., Li, S., Donnet, J. B. *Carbon*, **1991**, 29, 69.
- Parra, J. B., Ania, C. O., Arenillas, A., Rubiera, F., Palacios, J. M., Pis, J. J.: *J. Alloys Comp.*, **2004**, 379, 280.
- Pekala, R. W. *J. Mater. Sci.*, **1989**, 24, 3221.
- Pels, J. R., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Zhu, Q., Thomas, K. M. *Carbon*, **1995**, 33,1641.
- Pittman, C. U. Jr, He, G.R., Wu, B., Gardner, S. D. *Carbon*, **1997**, 35(3), 317.
- Pittman, C. U. Jr., Jiang, W., Yue, Z. R., Leon y Leon, C. A. *Carbon*, **1999**, 37, 85.
- Pittman, C. U. Jr., Jiang, W., Yue, Z. R., Gardner, S. D., Wang, L., Toghiani, H., Leon y Leon, C. A. *Carbon*, **1999**, 37, 1797.
- Porod, G. In *Small Angle X-ray Scattering*; Eds. Kratky, O., Glatter, O. Academic Press 1983.

- Posselt, D., Pederson, J. S., Mortensen, K. *J. Non.Cryst. Solids* **1992**, 145, 128.
- Pradhan, B. K., Sandle, N. K. *Carbon*, **1999**, 37, 1323.
- Puri, B. R.: in *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 6 (Ed. Walker, P. L. Jr) New York, Dekker, 1970. p.191.
- Radovic, L. R., Rodriguez-Reisnoso F. in *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 25 (Ed. Thrower, P. A.) Dekker, New York, 1994. 243
- Radovic, L. R. In Schwarz, J. A., Contescu, C. I. (Eds.), *Surface Chemistry of Activated Carbon Materials: State of the Art and Implications for Adsorption, Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials*. Marcel Dekker, New York, 1999, p.529.
- Radovic, L. R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2001. In: Radovic, L. R. (Ed.). *Chemistry and Physics of Carbon*, A Series of Advances. vol. 27, pp 227
- Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., Gonzalez, M. T., *Carbon*, **1995**, 33, 15.
- Rodriguez-Reinoso, F., 1997. In: Marsh, H., Heintz, E. A., Rodriguez-Reinoso, F., (Eds.), *Introduction to Carbon Technologies*. Chapter 2, p. 35.
- Rouquerol F, Rouquerol, J, Sing, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, San Diego, 1999.
- Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., Gonzalez, M. T. *Langmuir*, **1997**, 13, 2354.
- Salvador, F., Merchán, M. D. *Carbon*, **1996**, 34(12), 1543.
- Sidqi, M., Ligner, G., Jagiello, J., Balard, H., Papirer, E. *Chromatographia*, **1989**, 28, 588.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem*, **1985**, 57, 603.
- Singh, B., Madhusudhanan, S., Dubey, V., Nath, R., Rao, N. B. S. N. *Carbon*, **1996**, 34(3), 327.
- Snyder, L. R. *Principles of Adsorption Chromatography*. Dekker, New York, 1968.
- Stanczyk, K., Dziembaj, R., Piwowarska, Z., Witkowski, S. *Carbon*, **1995**, 33, 1383.
- Stöckli, H. F., Krachenbühl, F., Morel, D. *Carbon*, **1983**, 21, 589.
- Stöckli, F., López-Ramón, M.V., Moreno-Castilla, C. *Langmuir* **2001**, 17, 3301.
- Strelko, V. V., Kuts, V. S., Thrower, P. A. *Carbon*, **2000**, 38, 1499.
- Suárez, D., Menéndez, J. A., Fuente, E., Montes-Morán, M. A. *Langmuir*, **1999**, 15, 3897.
- Szűcs, A., László, K. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2001**, 107(3), 97.
- Tamon, H., Okazaki, M. *Carbon*, **1996**, 34(6), 741.
- Tanada, S., Kawasaki, N., Nakamura, T., Araki, M., Isomura, M. *J. Coll. Int. Sci.*, **1999**, 214, 106.
- Tessmer, C. H., Vidic, R. D., Uranowski, L. J. *Env. Sci. Techn.*, **1997**, 31, 1872.
- Tóth, J. *J. Coll. Int. Sci.*, **2004**, 275, 2.
- Tóth, J. *Adv. in Coll. Interface Sci.*, **1995**, 55, 1.
- Várhegyi, G., Szabó, P., Till, F. *Energ Fuel*, **1998**, 12, 969.
- Vartapetyan, R. S., Voloshchuk, A. M., Plavnik, G. M., Toporov, Y. P., Khrustaleva, G. S. *Russ. J. Phys. Chem.*, **1995**, 69, 10, 1667.
- Wang, P. H., Yue, Z. R., Liu, J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 60, 923.
- Wang, Z., Kaneko, K. *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 2863.
- Webster, C. E., Drago, R. S., Zerner, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5509.
- Wigmans, T., *Carbon*, **1989**, 27, 13.
- Wilson, J. *Fuel*, **1981**, 60, 833.
- Wood, G. O. *Carbon* **1992**, 30(4), 593.
- Wu, Z., Pittman, C. U. Jr., Gardner, S. D. *Carbon*, **1996**, 34(1), 59.
- Yue, Z. R., Jiang, W., Wang, L., Gardner, S. D., Pittman, C. U. Jr. *Carbon*, **1999**, 37, 1785.
- Zawadzki, J. in *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 21 (Ed. Thrower, P. A.) Dekker, New York, 1989, p 180.
- Zhu, Q., Money, S. L., Russel, A. E., Thomas, K. M. *Langmuir*, **1997**, 13, 2149.
- Zielke, U., Hüttinger, K. J., Hoffman, W. P. *Carbon*, **1996**, 34, 983.

C6 A Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén rész alapjául szolgáló közlemények

Folyóiratcikkek:

Könyvrészlet:

- C1 **László K.:** Conversion of polyacrylonitrile to nanoporous carbon for environmental applications. Role of Interfaces in Environmental Protection. NATO ASI Series IV. Earth and Environmental Sciences Vol. 24, Ed.: S. Barany, Kluwer, Dordrecht, pp. 379-395, 2003
- C2 **László K., Tombácz E., Josepovits K.:** Effect of Activation on the Surface Chemistry of Carbons from Polymer Precursors. Carbon 39(8), 1217-1228, 2001
- C3 **Szűcs A., László K.:** Fenol és 2,3,4-triklórfenol vizes oldatának adszorpciója polimer alapú aktív szénen. Magyar Kémiai Folyóirat, 107(3), 97-106, 2001
- C4 **László K., Szűcs A.:** Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions. Carbon, 39(13), 1945-1953, 2001
- C5 **László K., Josepovits K., Tombácz E.:** Analysis of Active Sites on Synthetic Carbon Surfaces by Various Methods. Analytical Sciences, 17(Special Issue), i1741- 44, 2001
- C6 **László K.:** Adsorption from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions on nanoporous carbon prepared from poly(ethylene terephthalate). Progress in Colloid and Polymer Science, 117, 5-12, 2001
- C7 **László K.:** Polietilén-tereftalát alapú aktív szén morfológiájának és felületkémiai tulajdonságainak változása tömény salétromsavas kezelés hatására I. Magyar Kémiai Folyóirat, 107(7-8), 345-352, 2001
- C8 **László K., Tombácz E., Josepovits K.:** Surface characterization of a polyacrylonitrile based activated carbon and the effect of pH on its adsorption from aqueous phenols and 2,3,4-trichlorophenol solution. Periodica Polytechnica Chemical Engineering 47, 105-116, 2003
- C9 **László K., Podkościelny P., Dąbrowski A.:** Heterogeneity of polymer based active carbons in adsorption of aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions. Langmuir, 19(13), 5287-5294, 2003
- C10 **László K., Tombácz E., Kerepesi P.:** Surface chemistry of nanoporous carbon and the effect of pH on adsorption from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions and 2,3,4-trichlorophenol. Colloids and Surfaces A, 230(1-3), 13-22, 2004
- C11 **László K., Marthi K., Tombácz E., Geissler E.:** Morphology and acid-base properties of porous carbon derived from polyethyleneterephthalate by nitric acid treatment. Progress in Colloid and Polymer Science 125, 80-87, 2004
- C12 **László K., Marthi K., Rochas C., Ehrburger-Dolle F., Livet F., Geissler E.:** Morphological Investigation of chemically treated PET based activated carbons. Langmuir, 20, 1321-1328, 2004
- C13 **László K.:** Characterization and adsorption properties of polymer based microporous carbons with different surface chemistry. Microporous Mesoporous Materials 80, 205 – 211, 2005
- C14 **László K.:** Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry. Colloids and Surfaces A, elfogadva
- C15 **László K., Tóth J.:** Characteristic adsorption functions and the surface properties of solid adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science, elfogadva
- C16 **László K., Josepovits K., Czakkel O., Rochas C., Geissler E.:** Influence of Surface Chemistry on the SAXS Response of Polymer-Based Activated Carbons. Langmuir, benyújtva

Konferenciakiadványok:

- C17 **László K., Josepovits K.:** Effect of Oxidation on the Surface Properties of Polyethyleneterephthalate Based Activated Carbon. 25th Biennial Conference on Carbon, 2001. július 14-19., Lexington, Kentucky, USA, CD ROM of Extended Abstracts
- C18 **László K., Josepovits K., Tombácz E.:** Surface Characterization of a Polyacrylonitrile Based Activated Carbon and the Effect of pH on its Adsorption from Aqueous Phenol and 2,3,4-Trichlorophenol Solution. 25th Biennial Conference on Carbon, 2001. július 14-19., Lexington, Kentucky, USA, CD ROM of Extended Abstracts

Kölcsönhatások mikropórusos aktív szenek felületén

- C19 **László K.**, Kerepesi P., Tombácz E., Josepovits K., E. Geissler: Complex characterization of porous carbon derived from polyethyleneterephthalate by nitric acid treatment. Carbon'02 International Conference on Carbon, 2002. Szeptember 15-19., Peking, Kína, CD ROM of Extended Abstracts E046, 4 pp.
- C20 **László K.**, Marthi K., Djurado D., Ehrburger-Dolle F., Geissler E.: Nitrogen adsorption and X-ray scattering on porous carbons derived from polyethyleneterephthalate by nitric acid treatment. Carbon'03 International Conference on Carbon, 2003. Július 6-10., Oviedo, Spanyolország, CD ROM of Extended Abstracts D10, 5 pp.
- C21 **László K.**, Tombácz E., Josepovits K., Erdőhelyi A.: Surface chemistry of porous carbons derived from polyethyleneterephthalate by nitric acid treatment. Carbon'03 International Conference on Carbon, 2003. Július 6-10., Oviedo, Spanyolország, CD ROM of Extended Abstracts E131, 5 pp.
- C22 **László K.**, Marthi K., Ehrburger-Dolle F., Geissler E.: Morphology of Functionalized PET-based Activated Carbons. Carbon2004 International Conference on Carbon, 2004. július 11-16., Providence (RI), USA, CD ROM of Extended Abstracts G034, pp. 10

továbbá 38 előadás nemzetközi konferenciákon

G Kölcsönhatások hidrogélekben

G1 Irodalmi összefoglaló és célkitűzés

A környezetük változásaira gyorsan reagáló, ahhoz alkalmazkodó ún. rezponzív vagy „intelligens” anyagok napjaink „legforróbb” kutatási témái közé tartoznak. Ezek az anyagok megfelelő külső hatásokra nagymértékű nemlineáris méretváltozással reagálnak, ezért alkalmasak lehetnek a környezetből jövő ingerek érzékelésére képes mikro- és nanoeszközök készítésére. A rezponzív tulajdonságú *lágú* anyagok iránti érdeklődés különösen megnőtt, amióta felismerték, hogy biológiai szövetek pótlására, orvosbiológiai és környezeti jelek szenzoraként alkalmazhatók.

A külső hatásokra válaszoló polimergélek közül legintenzívebben a vizes közegben duzzadó *hidrogélek*et vizsgálják: miként reagálnak a környezeti paraméterek, így pl. a hőmérséklet vagy a koncentráció változására. A *hidrogélek* ionerősség, oldat-összetétel (pH), nyomás, fény ($h\nu$), elektromos és mágneses tér hatására változtatják méretüket. Néhány ígéretes alkalmazási területük: elválasztástechnika, gyógyászat, aktuátorok, szelepek, érzékelők, robotok mozgatórendszerei, stb.

A polimer hidrogélek környezetvédelmi célokra is alkalmazhatók. Polielektrolitok és vízdoldható monomerek kopolimerjeit (pl. a kálium akrilát – akrilamid kopolimert) széles körben alkalmazzák sivatagi körülmények között a talaj nedvességtartalmának megőrzésére. A lehetséges alkalmazások közé sorolhatjuk a vízelvonást, talajregenerálást vagy a víztisztítást. A duzzadt gélben a térhálót alkotó polimerláncok szolvatált állapotban vannak, a polimerlánc/oldószer határfelület, ahol a vízben oldott molekulák kapcsolatba léphetnek a polimerláncsal, igen nagy. Ezért még gyenge kölcsönhatás esetén is nagy lehet a megkötődő molekulák mennyisége. A gélkollapszus jelensége felhasználható pl. környezeti vízmintákban lévő szerves szennyezők, így (poli)aromás szénhidrogének (PAH), klórozott szénhidrogének valamint egészségre káros nehézfémionok megkötésére ill. dúsítására.

G1.1 Polimergélek tulajdonságai

A polimergélek csoportosítása számos szempont szerint lehetséges. A láncok közt fellépő *vonzóerő* különbözteti meg egymástól a fizikai és kémiai géleket.

A *fizikai* polimergélek vázában másodlagos kölcsönhatások (ionos kötés, H-híd, *van der Waals* kölcsönhatás, koordinációs kötés) hatnak. Alakjuk már kis erő hatására is maradandó károsodást szenved.

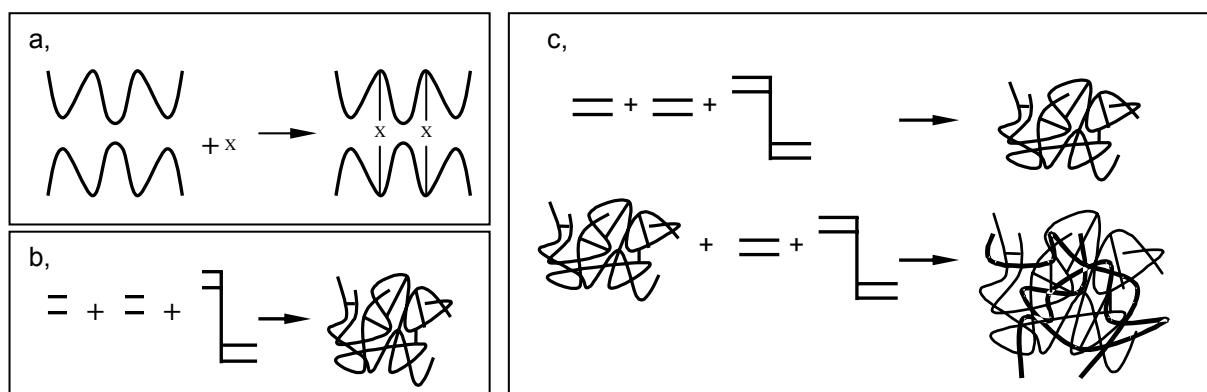
Kölcsönhatások hidrogélekben

A kutatásunk tárgyát is képező *kémiai* polimergélek olyan makromolekulás hálószerkezetek, ahol a láncokat erős, hosszú élettartamú kovalens kötés tartja össze, a térháló szerkezete csak a kémiai kötéssel együtt bontható meg. A stabilis kémiai kötések végtelen molekulatömegű térhálót alakítanak ki. A kémiai gélek kialakítására három lehetőség kínálkozik (G1. ábra):

(a) A térhálósítás során már meglévő makromolekulákat kötünk össze megfelelő térhálósító molekulák segítségével (pl.: gumi vulkanizálása, PVA gél előállítása).

(b) Kialakíthatunk kémiai géleket térhálósító polimerizációval is: a monomereket láncelágazást létrehozó vegyületek jelenlétében polimerizáljuk (pl.: bakelit, N-izopropil-akrilamid gél szintézise).

(c) A harmadik csoportba tartozó interpenetráló térhálók (IPN) előállítása során két egymásba hatoló térhálóból alakul ki a háromdimenziós szerkezet. A két térhálót másodlagos kötőerők tartják össze, függetlenül attól, hogy a térhálók fizikai vagy kémiai térhálók-e.



G1. ábra A kémiai térháló kialakulásának lehetőségei

a) polimerláncok összekapcsolódása; b) térhálósító polimerizáció; c) interpenetráló térhálók (IPN struktúra) kialakulása

A fizikai és kémiai gélek közös jellemzője, hogy rugalmassági moduluszuk (akár a *Young*-modulusz, E akár a nyírómodulusz, G) több nagyságrenddel kisebb, mint az összenyomhatósági moduluszuk (K), így könnyen deformálhatók. Alakváltozáskor a gélben levő összes hálólánc deformálódik, függetlenül attól, hogy a feszültség milyen irányban hat. A gél alakváltozásának szabadenergiája tehát az összes hálólánc alakváltozásához tartozó szabadenergiák összege. (A térfogat állandósága miatt a hálóláncok és a duzzasztószer elegyedésével kapcsolatos elegyedési szabadenergia nem változik a deformáció során.)

A polimergélek alaktartása a gélben szerteágazó polimerváznak köszönhető. A váz megakadályozza, hogy a folyadékfázis „kifolyjon” a gélből, a folyadék viszont megakadályozza, hogy a polimertérháló egyetlen kompakt tömbbé álljon össze. A gél felépítő térháló szerkezetétől és a polimer – folyadék közötti kölcsönhatástól függően a gélek fizikai tulajdonsági széles határok között változhatnak. A viszkózus folyadéktól a kemény, szilárd anyagig szinte minden állapotban megtalálhatóak.

A polimergélek viselkedése minőségileg különbözik az azonos mennyiségű szárazanyagot tartalmazó polimeroldatok viselkedésétől. Mindkét esetben fellép a makromolekulák solvatációja, ami a molekulák legombolyodásának irányába hat és az ezzel ellentétes irányú folyamat, azaz a polimer vázában szegmensei a maximális entrópiára való törekvésnek megfelelően igyekeznek a számukra legkedvezőbb konformációt elérni. A polimeroldat az oldhatósági koncentráció alatt bármilyen híg tartományban stabilis lehet, a polimergéleknél azonban a hálópontok rögzítik a láncokat és ez határt szab a duzzadásnak.

Ha a funkciós csoportok reakciója egyértelmű, az átalakulás százszázalékos, akkor a kiindulási anyagok mennyiségi aránya meghatározza az egész térháló fizikai, fizikai-kémiai tulajdonságait. Amennyiben a kiindulási makromolekulák száma N_0 , átlagos polimerizációfoka p_0 és a rendszerbe bevitt térhálósító molekulák száma H , akkor a térháló sztöchiometriai jellemzésére szolgáló mennyiségek:

- átlagos hálópontsűrűség, $\bar{l} = \frac{2H}{N_0}$
- térhálót felépítő láncok száma, $N = N_0(\bar{l} + 1)$
- térhálót felépítő láncok átlagos polimerizációfoka, $\bar{P} = P_0 / (\bar{l} + 1)$.

A térhálóképződés módjától függetlenül bármely *ideális* térháló jellemezhető ezekkel a mennyiségekkel.

Reális térhálók esetében a polimertérhálóban a láncok hurkolódása, átfedése következtében a hálóláncok mennyisége több, mint ideális esetben, ezért jellemzésükre célszerűbb a monomer és térhálósító mólarányának használata ($[\text{monomer}] / [\text{térhálósító}]$).

A polimergélekre jellemző mennyiség a duzzadásfok (q). Megkülönböztetünk tömegduzzadásfokot (q_m):

Kölcsönhatások hidrogélekben

$$q_m = \frac{m_{\text{gél}}}{m_{\text{száraz polimer}}} \quad (\text{G1})$$

$m_{\text{gél}}$ a duzzadt gél tömege, $m_{\text{száraz polimer}}$ a duzzasztószer nélküli gél tömege.

A gélek térfogatából a térfogati duzzadásfok (q_v) értékét kapjuk:

$$q_v = \frac{V_{\text{gél}}}{V_{\text{száraz polimer}}} \quad (\text{G2})$$

$V_{\text{gél}}$ a duzzadt, $V_{\text{száraz polimer}}$ a duzzasztószer nélküli gél térfogata. A térfogati duzzadásfok helyett használhatjuk ennek a reciprokát, a polimer térfogattörtjét (ϕ):

$$\phi = \frac{1}{q_v} \quad (\text{G3})$$

A duzzadásfok és térfogattört egyaránt alkalmas a polimergélek jellemzésére.

A kémiai liogélekre a polimeroldatokhoz hasonló idő- és térbeli koncentráció-fluktuáció jellemző [Tanaka 1973, de Gennes 1979]. A fluktuáló régiók kiterjedése (sugara) a ξ korrelációs hosszal jellemezhető. Ez a jelenség a magyarázata annak, hogy külső hatásra (pl. koncentráció-gradiens) a teljes minta duzzad vagy összehúzódik [Tanaka 1979], illetve hogy kialakulhat a *termodinamikai* egyensúly: a tiszta oldószerben duzzasztott polimergél térfogatváltozásának hajtóereje ugyanis a termodinamikai egyensúlyra való törekvés.

A tiszta duzzasztószerében lévő polimergél a környezetével termikus és mechanikai kölcsönhatásban van.

A rácsmodell alapján a duzzasztószer $\Delta\mu_1$ kémiai potenciál változása – a polimerváz és az oldószer elegyedése ill. a szolvatáció hatására bekövetkező hálólánc-deformáció miatt – felbontható egy elegyedéssel kapcsolatos $\Delta\mu_{1,\text{elegyedési}}$ és egy $\Delta\mu_{1,\text{rugalmas}}$ elasztikus tagra [Flory 1953]:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1,\text{elegyedési}} + \Delta\mu_{1,\text{rugalmas}} \quad (\text{G4})$$

A klasszikus Flory-elmélet egy harmadik, ún. logaritmikus vagy térháló-tagot is tartalmaz [Flory 1950, Wall 1951, Flory 1953, Dusek 1969], ez a tag azonban erősen duzzadt rendszerek esetén elhanyagolható [Horkay és Zrínyi 1982, Horkay és Nagy 1982].

Az elegyedési tag megadható a ϕ_2 polimer koncentrációtól függő Π ozmózisnyomás és a duzzasztószer V_1 parciális móltérfogatának szorzataként [Flory 1953]:

$$\Delta\mu_{1,\text{elegyedési}} = -\Pi(\phi_2)V_1 < 0 \quad (\text{G5})$$

Kölcsönhatások hidrogélekben

Az elasztikus kémiai potenciálra általános, modellfüggetlen megfontolások alapján levezethető [Zrínyi 1984], hogy

$$\Delta\mu_{1,\text{rugalmas}} = G(\phi_2)V_1 > 0 \quad (\text{G6})$$

ahol G a gél rugalmassági (nyíró) modulusza.

A folyadékot a gélben tartó ozmózisnyomás és a térfogatot minimálni akaró rugalmassági modulusz különbsége az ω duzzadási nyomás [Flory 1953, Horkay és Zrínyi 1982]:

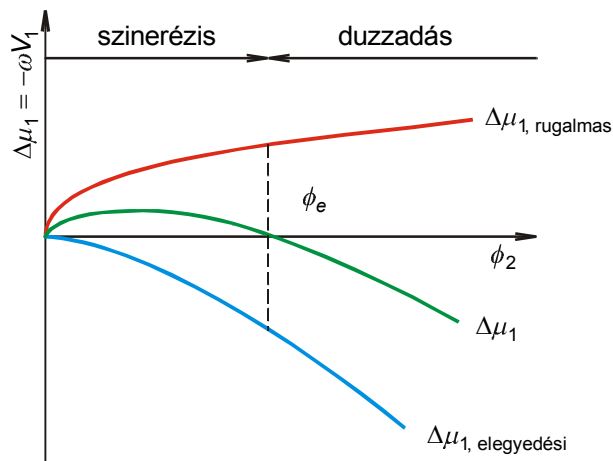
$$\omega(\phi_2) = \Pi(\phi_2) - G(\phi_2) \gtrless 0 \quad (\text{G7})$$

Ennek felhasználásával az oldószer kémiai potenciál változása

$$\Delta\mu_1 = -\omega(\phi_2)V_1 \gtrless 0 \quad (\text{G8})$$

formában is megadható.

Duzzadási egyensúlyban ($\phi_2 = \phi_e$) $\omega(\phi_e) = 0$, bárhol a gélben. Ha $\phi_2 \neq \phi_e$, a gélben ébredő duzzadási nyomás hatására a rendszer egyensúlyra törekszik. Ha $\phi_2 < \phi_e$, $\omega(\phi_2) < 0$, a kiegyenlítődsz szinerézis, $\phi_2 > \phi_e$, $\omega(\phi_2) > 0$ esetben duzzadás révén következik be (G2. ábra). A duzzadás és a szinerézis nem tekinthető fázisátalakulásnak. Ezek csupán transzportfolyamatok, melyek során a polimertérhálóban, illetve a folyadékfázisban lévő duzzasztószer molekulái átlépik a gél-folyadék fázishatárt. A folyamat mindig olyan irányú, hogy a térhálóban a duzzasztószer kémiai potenciálja, illetve aktivitása elérje a tiszta oldószerét.



G2. ábra Az oldószer kémiai potenciáljának változása a polimer ϕ_2 térfogattörtjének függvényében. ϕ_e az egyensúlyi térfogattört

A duzzasztófolyadék gélen belüli illetve gélen kívüli kémiai potenciálja egyensúlyban azonos. Flory és Huggins (FH) átlagtér elmélete alapján a kémiai potenciál változása a

$$\Delta\mu_1 = -\omega V_1 = RT \left[\underbrace{\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi \cdot \phi_2^2}_{\Delta\mu_{1,\text{elegyedési}}} + \underbrace{\nu^* V_1 \cdot \phi^{1/3}}_{\Delta\mu_{1,\text{rugalmas}}} \right] \quad (\text{G9})$$

kifejezéssel adható meg. R az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőmérséklet, χ a *Huggins*-féle kölcsönhatási paraméter (általában $0,3 < \chi < 0,5$), ν^* a térhálót felépítő hálóláncok koncentrációja a száraz térfogatra vonatkoztatva [Flory 1953].

A ϕ_e egyensúlyi térfogattört helyzete és így az egyensúlyi duzzadásfok többféle módon befolyásolható.

(a) A térhálót felépítő hálóláncok koncentrációjának (ν^*) megváltoztatásával: a nagyobb mértékben térhálósított gél egyensúlyi duzzadásfoka kisebb.

(b) A hőmérséklettől függő kölcsönhatási paraméter révén. Ez a paraméter a duzzasztószer és a gélváz közötti kölcsönhatás erősségét tükrözi: ha a szolvatáció gyengébb, akkor χ értéke nagyobb. Ha csökkentjük a duzzasztószer termodinamikai jóságát (χ -t növeljük), vagyis a duzzasztószer kevésbé képes szolvatálni a vázpolimert, akkor a duzzadásfok csökkeni fog. Ez pl. az elegy összetételének vagy a hőmérsékletnek a megváltoztatásával valósítható meg.

(c) Az aktivitás megváltoztatásával: mivel $\Delta\mu_1 = -\omega V_1 = RT \ln a_1$, ha géllel egyensúlyban lévő közeg a_1 aktivitását megváltoztatjuk, azaz egykomponensű duzzasztószerrel két- vagy többkomponensű duzzasztóelegyre térünk át, szinerézist tapasztalunk. Ha $a_1 = 1$, $\omega(\phi_e^0) = 0$ (a 0 felső index a tiszta oldószerre utal), a rendszer egyensúlyban van. Ha a tiszta oldószert oldatra cseréljük ($\phi_e^0 \rightarrow \phi_e^*$, a $*$ felső index az oldatra utal), $a_1 < 1$ lesz: a duzzadási nyomás megnő, ez szinerézist eredményez mindaddig, míg a szinerézis következtében a $\omega(\phi_e^*) = 0$ új egyensúlyi állapot meg nem valósul.

Az FH átlagtér elmélet igen sok esetben eredményesen alkalmazható polimergélek viselkedésének leírására. Az elmélet itt nem részletezett hiányosságainak kiküszöbölésére számos megoldási javaslat született. Ezek közül mérsékeltén tömény rendszerek leírására széles körben elfogadott a skálaelméleten alapuló *de Gennes* féle tárgyalásmód [de Gennes 1979]. Ennek alapján mérsékeltén tömény polimeroldatokban jóoldószer állapotban a termodinamikai viselkedés a polimer-polimer korrelációs hossz, ξ függvénye. A korrelációs hossz, $\xi \sim \phi^x$ kifejezéssel adható meg, ahol $x = -3/4$. Így az ozmózisnyomás, $\Pi \approx k_B T / \xi^3 \sim \phi^{9/4}$ (k_B a Boltzmann

állandó). Ennek alapján egyensúlyi duzzadás esetén, azaz ha $\Pi = G$, a G rugalmassági modulusz ugyancsak $\phi_e^{9/4}$ -nel arányos.

G1.2 Korlátolt elegyedés hidrogélekben

Számos polimer/víz biner rendszer tartozik az alsó kritikus szételegyedési hőmérséklettel (LCST) rendelkező korlátoltan elegyedő rendszerek családjába [Zrínyi 2004], de kritikus hőmérsékletük légköri nyomáson jóval a víz forráspontja felett van. Korlátozott azon polimerek száma, melyek ezt a jelenséget 100 °C alatt mutatják. Ilyen többek között a poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPA), poli(metil-viniléter), a poli(etilén-oxid), a hidroxipropilcellulóz és a poli(dietil-amino-etil-metakrilát) [Feil 1993, Schild 1990]. A polimergéleknél a fázisátalakulás során kollapszus következik be, a térfogat jelentős mértékben, ugrásszerűen változik meg.

A PNIPA gél igen előnyös tulajdonsága, hogy a kritikus szételegyedés tiszta vízben 34 °C-on következik be [Tanaka 1978, Swislow 1980, Hirokawa 1984, Shibayama 1997, Kawasaki 1998]. 34 °C-on a gél összehúzódik és a duzzasztó-folyadékot kipréseli magából. Mivel a fázisátalakulás hőmérséklete az emberi test hőmérsékletének közelében van, ezt a polimert számos kutatócsoport vizsgálja különböző biológiai/orvosi felhasználási lehetőségek, pl. a szabályozott hatóanyag-leadás szempontjából vagy sejtnövekedésre (bőr, szív) alkalmas szubsztrátként. Így nem meglepő, hogy mind a PNIPA-val, mind pedig polielektrolit kopolimerjeivel gyakran találkozunk a szakirodalomban [Li és Tanaka 1989, Shibayama 1992, Mikosch 1998, Gilányi 2001].

A PNIPA gél fázisátalakulását a napjainkig kifejlesztett modellek a hidrogénhidas szerkezetek kialakulásával, illetve megszűnésével és a hidrofób kölcsönhatással magyarázzák [Schild 1992]. Nem ismert pl. a hidrogénhidak felbomlásához szükséges energia vagy a hidrofób csoportok körül rendeződött vízszerkezet megbomlásának hozzájárulása a folyamathoz, de a fázisátalakulás mechanizmusa sem. Egységes modell még nem született.

A PNIPA és a víz korlátolt elegyedése a polimer kettős, amfil termézetének köszönhető [Dhara 2000] (G1. ábra). A hidrofil (karbonil- és amid-csoport) és hidrofób (izopropil-csoport és a polimer szénváz) egységekből felépülő polimert vízzel elegyítve számos kölcsönhatás vezet hidrogénhidak kialakulásához: a polimer poláris csoportjai hidrogénhíd létesítése révén léphetnek kölcsönhatásba a

vízmolekulákkal, saját (intermolekuláris) és szomszédos (intramolekuláris) polimerláncok hidrofíli csoportjaival [Lele 1995]. Hidrofób kölcsönhatás a polimer hidrofób részeinek vízmolekulák általi solvatációja révén, illetve a polimerláncok hidrofób részei között jöhet létre [Schild 1992, Mumick 1994]. Az elegyedést/szételegyedést a hidrogénhidas szerkezet és a hidrofób kölcsönhatás versengése határozza meg.

Az elegyedés, a duzzadt hidrogél kialakulásának feltétele az, hogy az elegyedési szabadentalpia változás (ΔG) negatív legyen :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (G10)$$

Alacsony hőmérsékleten a hidrofíli csoportok és a vízmolekulák közötti erős hidrogénhidas szerkezetből származó entalpianyereség ($\Delta H < 0$) dominál a hidrofób kölcsönhatással szemben. A hidrogénhidak kialakulásakor a vízmolekulák erősen orientálódnak, ez csökkenti az elegyedési entrópiát (ΔS). A vízmolekuláknak hidratálniuk kell a polimerláncok hidrofób részeit is, ez a vízmolekulák további strukturálódását és így az elegyedési entrópia további csökkenését jelenti. A vízmolekulák rendeződése olyan mértékű, hogy a PNIPA elegyedését kísérő elegyedési entrópiaváltozás negatív [Schild 1990, Mumick 1994]. Az elegyedés akkor megy végbe, ha az elegyedést kísérő entalpiaváltozás kompenzálja a negatív elegyedési entrópiát. A hőmérséklet emelésével a $T\Delta S$ tag növekszik. Amikor az entrópia tag túlkompensálja az entalpiát, bekövetkezik a szételegyedés.

A hőmérséklet emelésével előtérbe kerül a hidrofób láncok közötti kölcsönhatás, amely a szételegyedési hőmérsékletet elérve dominánssá válik [Feil 1993]. A polimer konformációs entrópiája csökken, de ezt kompenzálja az az entrópia-nyereség, ami a víz rendezettségének megszűnésével felszabadul. A PNIPA gél kollapszusa, a PNIPA – víz elegy fázisszétválása tehát entrópia vezérelt folyamat [Feil 1993]. A hidrogél víztartalma a kollapszus után is mintegy 50%-os, azaz a poláros csoportok még a fázisátalakulás után is erősen hidratáltak, de a láncmenti stabilizáló vízmolekulák nélkül a polimerláncok aggregálódnak [Feil 1993, Shibayama 1996, Badiger 1998].

A PNIPA gél endoterm fázisátalakulásának irodalma igen gazdag. Ennek ellenére a folyamat részleteiben még korántsem tisztázott [Schild 1990, Schild és Muthukumar 1991].

G1.3 A vízben oldott anyagok hatása a gélkollapszusra

A PNIPA gél fázisátalakulási hőmérsékletét a vízben oldott anyagok befolyásolhatják. A hatás mértéke az oldott anyag kémiai tulajdonságaitól és koncentrációjától egyaránt függhet. A hatás a polimergél – víz kapcsolat és/vagy a víz szerkezetének megváltoztatására vezethető vissza.

Kétkomponensű oldószerkelegyekben duzzasztott gélek tulajdonságait kiterjedten vizsgálták [Langevin 1978, Horkay és Zrínyi 1982, Nishio 1987, Won 1994, Horkay 1995]. A második komponens megváltoztathatja a polimer – víz kölcsönhatást [Geissler 1978, Amiya 1987, Varelas 1992, Horkay 2000], a vízszerkezet módosítása vagy szelektív feldúsulás révén befolyásolja a fázisátalakulási hőmérsékletet. Tapasztalat szerint a PNIPA fázisátalakulási hőmérséklete még akkor is csökken, ha a vízhez egy nála jobb oldószert adagolunk („cononsolvency”), ugyanis csökken a polimer – víz hidrogénhidas kapcsolatok mennyisége és erőssége [Hirokawa 1984, Schild és Muthukumar 1991, Schild 1992, Mumick 1994]. A polimer – víz kölcsönhatás a vízmolekulák által is kevésbé preferált.

Elektrolitok hatására azok erős hidratációja miatt megváltozik a víz szerkezete a gélen belül [Schild 1992, Dhara 2000]. Ez leggyakrabban a fázisátalakulási hőmérséklet csökkenését eredményezi [Inomata 1992]. Az anionok hatása lényegesen meghaladhatja a kationokét [Park 1993, Schild 1992, Dhara 2000]. A hatásosság a Hofmeister által fehérjekicsapásra megállapított sorrend szerint változik [Hofmeister 1888]. Nemfolytonos gélkollapszust PNIPA esetén csak klorid- és hidroxil-ionnal tapasztaltak [Dhara 2000]. Mindkét esetben a vízszerkezet megzavarása mellett specifikus kölcsönhatások is fellépnek az ionok és a polimerlánc között [Park 1993, Suzuki és Tomogana 1996, Dhara 2000].

Felületaktív anyagok hatása komplex, általában növelik a fázisátalakulási hőmérsékletet [Schild és Tirrel 1991, Schild 1992, Kokufuta 1993, Sakai 1995, Suzuki és Kokufuta 1999, Murase és Onda 1999]. PNIPA-n történő adszorpciójuk szigmoid koncentráció-függéssel írható le [Murase, Onda et al 1999].

Ishidao és munkatársai PNIPA gél és vizes keményítő illetve glükózoldat fázisegyensúlyát vizsgálták 20 °C-on [Ishidao 1997]. Megállapították, hogy méretkizárás valamint a glükóz és a térháló kölcsönhatása miatt a gél képes felvenni a kis relatív molekulatömegű glükózt, míg a keményítő a vizes fázisban marad.

Annak ellenére, hogy a kis szerves molekulák hatásmechanizmusának felderítése elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt lényeges [Schild 1992], *szisztematikus* vizsgálatukkal alig foglalkoznak [Suzuki, Suzuki et al 1997, Koga 2001, Szilágyi 2001].

G1.3.1 Kölcsönhatás aromás molekulákkal

Benzolszármazékok és a PNIPA gél kölcsönhatásainak ismerete mind a szabályozott hatóanyag-leadás mind a környezetvédelmi alkalmazhatóság szempontjából lényeges [Coughlan 2004]. Ez utóbbi alátámasztására megemlítjük, hogy a fenol és származékai számos szintetikus eljárásban szolgálnak kiindulási vegyületként vagy intermedierként. Vízben oldva már kis koncentrációban is rendkívül kellemetlen ízt és szagot okoznak, ugyanakkor karcinogének.

Ennek ellenére, fenolok ill. aromás vegyületek vizes oldatának PNIPA-val való kölcsönhatását kevesen tanulmányozták [Suzuki és Tomogana 1996, Suzuki és Suzuki 1997, Murase 2000, Kosik 2003]. Murase és munkatársai benzil-alkohol (BA) és eritrozín B vizes oldataiban vizsgálták a duzzadás és a megkötés mértékét [Murase 2000]. A nátrium-dodecil-szulfáttal ellentétben, az anionos színezékmolekulák nem befolyásolták sem a fázisátmenet helyét sem a gélkollapszus nagyságát a 0 - 0,1 mmol/l koncentráció-tartományban, a BA viszont nagy szelektivitással dúsult fel a gélben. Az ennek hatására bekövetkező gélkollapszust a BA oldhatósági határértékével (kb. 400 mmol/l) magyarázták. A szorpció leírására a *Langmuir* és a *BET* modellt találták alkalmasnak.

BA és fenol hatását vizsgálva Koga és munkatársai [Koga 2001] megállapították, hogy a koncentráció növelésével a fázisátalakulási hőmérséklet csökkent. Véleményük szerint a duzzadt gél egyensúlyi térfogata a külső hőmérséklet függvénye és nem függ a környező oldat koncentrációjától a 0 - 39 mmol/l kiindulási koncentráció-tartományban, kollapszus után pedig mindkettőtől független. A fázisátalakulásnál a térfogatváltozás nagysága mindkét molekula esetében növekedett. FTIR spektroszkópiával igazolták, hogy a fázisátalakulás feletti hőmérsékleten a fenol hidroxicsoportja és a PNIPA gél amid csoportja közt intermolekuláris hidrogénhíd alakul ki. Feltételezték, hogy a gélkollapszus állapotában a fenil- és izopropil-csoportok közt hidrofób kölcsönhatás érvényesül.

Suzuki és munkatársai hidrokinon és fenol hatását vizsgálva megállapították, hogy a koncentrációval arányosan csökken a fázisátalakulási hőmérséklet. A folytonos fázisátmenet a koncentráció növekedésével élesebbé válik, melynek oka véleményük

szerint az, hogy az aromás molekulák megbontják a gélben a vízklaszterek szerkezetét. A fenol gyenge sav jellege nincs hatással a folyamatokra. A fázisátmenetet a duzzadás illetve a zsugorodás irányában vizsgálva (növekvő illetve csökkenő hőmérséklet) Koga csoportjához hasonlóan hiszterézist tapasztaltak [Koga 2001]. Kisfrekvenciás *Raman* spektroszkópiai méréseik szerint a fázisátalakulást a gélben lévő tetrahedrális vízklaszterek szerkezetének megbomlása iniciálja [Suzuki és Tomogana 1996, Suzuki és Suzuki 1997].

G1.4 Szabályozott hatóanyag-leadás és felvétel

A környezeti paraméterek megváltozását érzékelni képes gélrendszerek két csoportra bonthatóak.

Az első csoportba az ún. *entrópiavezérelt gélek* tartoznak. Ezek az ozmózisnyomás és az ezzel ellentétes irányú erő (entrópia tag) között fennálló egyensúly megváltozásának következtében duzzadnak vagy gélkollapszust szenvednek, térfogatuk jelentős mértékben megváltozik. A térhálóban ébredő feszültségért folytonos konformáció változás vagy elsőrendű fázisátalakulás a felelős [Tanaka 1982]. Ez utóbbi az alsó ill. felső kritikus szételegyedési hőmérséklettel (LCST/UCST) jellemezhető rendszereknél tipikus.

A második csoportba tartozó ún. *energiavezérelt gélek* többnyire kompozitgélek vagy olyan polimerek, melyek duzzasztófolyadékának dielektromos tulajdonsága külső tér hatására drasztikusan megváltozik.

A polimer hidrogélek duzzadásuk során száraz tömegük vagy térfogatuk többszörösére nőhetnek. Ilyenkor nemcsak az oldószert [Gotoh 2004], hanem a benne oldott különféle anyagokat, szennyezőket is megkötik. Ez a tulajdonságuk szerencsésen kamatoztatható biológiai vagy környezetkémiai folyamatokban.

A gélrendszerekben a térfogatváltozás különböző fizikai és kémiai ingerek (hőmérséklet, fény, ionerősség, elektromos/mágneses erőtér, pH, összetétel) hatására megy végbe, tehát fizikai vagy kémiai úton a gélek külsőleg szabályozhatók.

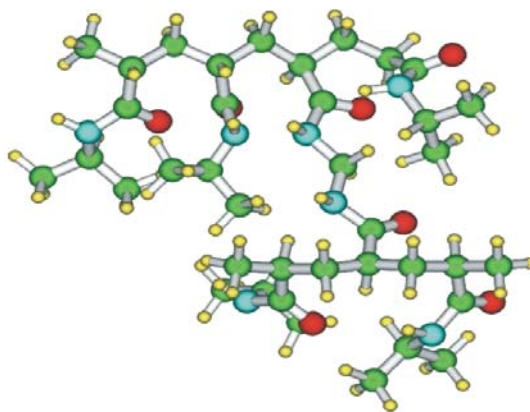
Az ingerérzékeny gélek egyik legfontosabb osztálya a hőmérséklet-érzékeny gélek csoportja. Beszélhetünk pozitív (pl. a részlegesen hidrolizált poliakrilamid), valamint negatív hőmérséklet-érzékenységről (PNIPA) attól függően, hogy a gél térfogata a hőmérséklet növelésével nő vagy csökken. Pozitív hőmérséklet-érzékenységet mutató géleknél a kioldódás a hőmérséklet csökkentésével, míg a negatív érzékenységet mutató géleknél ez a hőmérséklet emelésével állítható le. Néhány

fokos hőmérséklet-változással jelentős hatás érhető el. A hőmérséklet-változással előidézett kollapszusnak a hatóanyag kioldódására gyakorolt hatása az egyik legtöbbet vizsgált kutatási terület.

A térfogatcsökkenés következménye kettős: egyrészt jelentősen csökken a hálóláncok közötti átlagos méret, másrészt „bőrösödés” következik be. Ennek a bőrszerű rétegnek a képződése sajátos megkülönböztető velejárója a PNIPA gél nagyfokú hőérzékenységének. Megfigyelték, hogyha a duzzadt PNIPA gél hőmérséklete megközelíti a fázisátalakulási hőmérsékletet, a gél felülete a melegebb külső folyadék hatására zsugorodni kezd és a gél tömbfázisánál sokkal sűrűbb, bőrszerű réteg képződik, ami pl. a szabályozott hatóanyag-leadást a diffúzió lelassulása miatt hátráltatja [G8. ábra, *Park* 1993, *Okano* 1998, *Matsuo* 1988, *Suzuki* és *Suzuki* 1999, *Kobiki* 1999, *Filipcsei* 2003]. Amíg ez a „bőr” jelen van, a polimertérháló zsugorodása kooperatív diffúzióval történik.

A felületi bőrképződést elsőként *Zrínyi* és munkatársai írták le az UCST-vel rendelkező polivinil-acetát – i-propanol rendszeren [*Zrínyi* 1981, *Zrínyi* 1982]. A felületi „bőr”-réteget optikai és pásztázó elektronmikroszkóppal valamint AFM technikával közvetlenül is megfigyelték [*Kobiki* 1999]. A gélben fellépő nyomás növekedése *felületi* buborékok kialakulásához vezet (G9.a ábra), és így a vízmolekulák újra ki tudnak lépni a gélből [*Matsuo* 1988, *Okano* 1998], a gél lassan zsugorodik tovább.

G1.5 Célkritérium



G3. ábra A PNIPAA szerkezete
(● szénatom, ● hidrogénatom, ● oxigénatom, ● nitrogénatom)

Kutatásaink alapján olyan duzzadó polimer hidrogélt kívánunk kifejleszteni, melyek képesek a biológiai és környezetvédelmi szempontból egyaránt fontos aromás vegyületeket magukba zárni, majd szabályozott körülmények között magukból kipréselni. Ennek első lépése a vizes poli(N-izopropil-akrilamid) (PNIPAA) (G3. ábra) tulajdonságainak szisztematikus tanulmányozása. A PNIPAA tartalmú modell-rendszerek tanulmányozása újabb ismereteket nyújt ezeknek a géleknek a viselkedéséről, ezáltal közelebb visz pl. a szabályozott hatóanyag-leadás vagy a(z ivó)víztisztítás területén történő alkalmazásukhoz. A fázisátalakulás mechanizmusa és a közrejátszó termodinamikai tényezők mai napig nem teljesen tisztázott szerepe segítségünkre lehet a későbbiekben a PNIPAA tulajdonságainak szintetikus módosításában. A kialakuló anyagi tulajdonságok ismerete, a térfogatváltozás és ennek következményeként a folyadékfázis kiszorulásának sebessége – különösen közvetlenül a fázisátalakulási hőmérséklet közelében – kulcskérdés az ebben a tartományban működő eszközök ill. eljárások szempontjából.

G2 Kísérleti rész

Az alkalmazott módszerek részletes leírását publikációink tartalmazzák, itt azokat csak röviden ismertetem.

G2.1 A PNIPA gél előállítása

A PNIPA géleket N-izopropilakrilamid (NIPA) monomer és N,N'-metilén-bisz-akrilamid térhálósító gyökös polimerizációjával állítottuk elő. A víz közegben végrehajtott reakció katalizátora N,N,N',N'-tetra-metiletiléndiamin volt, iniciátorként ammónium-perszulfátot kevertünk az elegyhez, melyet formába öntve 20 °C-on polimerizáltunk. A [monomer]/[térhálósító] molarányt (azaz a térhálópont-sűrűséget) a 75 - 200 tartományban változtattuk. 2 mm vastagságú gélfilmet, ill. a rugalmassági modulusz méréséhez 1x1 cm izometrikus hengereket öntöttünk. A géleket dialízissel tisztítottuk. A filmeket 7 mm átmérőjű korongokra szaggattuk, majd a légszáraz állapot elérése után kénsavas exszikkátorban tároltuk. A hengerkéket hasonló módon kezeltük [Kosik 2003]. A mikrokalorimetriás mérésekhez a mérőcella mérete miatt $d < 6$ mm átmérőjű korongokat vagy achátmozsárban porított mintát használtunk, hogy geometriailag ne legyen gátolt a duzzadás.

G2.2 Vizsgálati módszerek

G2.2.1 Rugalmassági modulusz mérése

A G rugalmassági moduluszt Horkay és Zrínyi [Horkay és Zrínyi 1982] módszerével határoztuk meg. Előzőleg a 1x1 cm-es hengereket 8 napig a megfelelő oldatban duzzasztottuk $20,0 \pm 0,2$ °C-on.

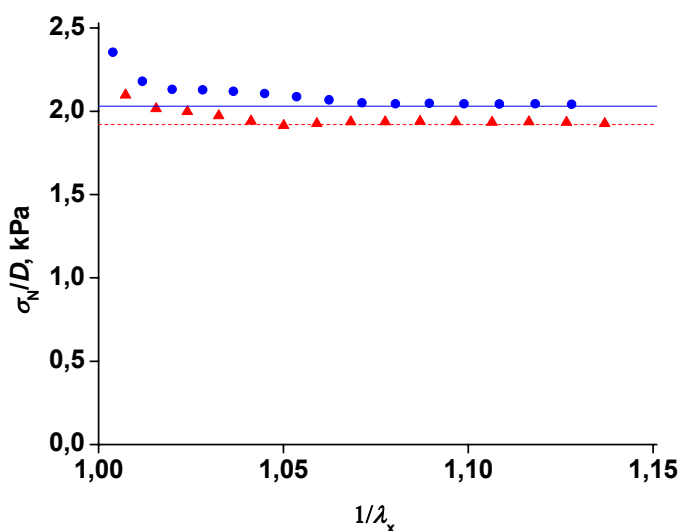
A mérésekből a nominális feszültség a $\sigma_N = \frac{F_x}{A_0}$ képlettel számolható, ahol F az x irányú erő, A_0 a deformálatlan minta felülete. A méretváltozás a λ_x deformációarányal jellemezhető: $\lambda_x = \frac{h_x}{h_0}$, ahol h_0 a deformálatlan minta magassága, h_x a

deformálté. Bevezetve a $D = \lambda_x - \lambda_x^{-2}$ jelölést, a $\frac{\sigma_N}{D} = C_1 + C_2 \lambda_x^{-1}$ Mooney-Rivlin

egyenletnek megfelelően (C_1 és C_2 anyagi állandók) a mérési eredmények $\frac{\sigma_N}{D}$ vs

λ_x^{-1} ábrázolása egyenest ad, melynek paramétereiből a rugalmassági modulusz

$G = C_1 + C_2$ -ként számítható [Mooney 1940]. Ha a duzzadásfok elegendően nagy, akkor a kísérleti tapasztalatok szerint $C_2 = 0$. Ekkor G a mérési pontok σ_N vs D ún. neo-Hook reprezentációjára illesztett egyenes meredekségéből adódik. A G4. ábra tiszta vízben ill. 5 mmol/l fenololdatban duzzasztott gél rugalmassági modulusz mérési adatainak Mooney-Rivlin-féle feldolgozását mutatja annak illusztrálására, hogy géljeink esetén teljesül a $C_2 = 0$ feltétel. Így a rugalmassági moduluszokat a későbbiekben neo-Hook ábrázolás meredekségéből határozhattuk meg.



G4. ábra Rugalmassági modulusz meghatározása a *Mooney-Rivlin* ábrázolás alapján (▲) tiszta vízben és (●) 5 mmol/l fenololdatban duzzasztott 1x1 cm izometrikus PNIPA gélhengerek esetén ([monomer]/[térhálósító] = 150).

Az illesztett egyenesek egyenlete: --- $\sigma_N/D = 1,92$; — $\sigma_N/D = 2,03$

G2.2.2 A duzzadásfok meghatározása

A száraz gélkorongokat 7 napon át felesleges mennyiségű duzzasztószerben (Millipore víz ill. a fenolok vizes oldata) tartottuk $20,0 \pm 0,2$ °C-on. A felvett folyadék mennyiségét gravimetriásan határoztuk meg. A száraz polimer sűrűségét ($d_{\text{PNIPA}} = 1,15$ g/cm³) mértük. Feltételeztük a térfogatok additivitását [László 2003, László 2004].

G2.2.3 Hígoldat-adszorpció

Az egyensúlyi adszorpció izotermák meghatározásához a száraz gélkorongokat $20,0 \pm 0,2$ °C a megfelelő koncentrációjú vizes fenol (tisztaság: 99,5%), rezorcin (99%) ill. floroglucin (99%, mindhárom Merck) oldatban duzzasztottuk több napig, az egyensúlyi állapot eléréséig. A duzzadást tömegméréssel követtük, az aromás koncentrációt a külső oldat UV elnyeléséből számítottuk (Kontron Uvikon). A megkötött

aromás molekulák mennyiségét (n_a), a duzzadt gélben lévő folyadék mennyiségét ($V_{e,gel}$) és annak egyensúlyi koncentrációját (c_{gel}) az anyagmérlegből számítottuk.

$$n_a = \frac{c_0 \cdot V_0 - c_e \cdot V_e}{m_0} \quad (G11)$$

m_0 a száraz gél tömege, c és V a szabad fenolodatok kiindulási ($_0$) és egyensúlyi ($_e$) koncentrációja ill. térfogata. Az aromás oldatok sűrűségét 1 g/cm^3 -nek vettük. Feltételeztük a térfogatok additivitását [László 2003].

G2.2.4 Dinamikus fényszórás (DLS)

A fényszórás-mérésekhez ALV DLS/SLS 5022F goniométert használtunk. A száloptika és az avalanche dióda (APD) lehetővé teszi a kis teljesítményű 22 mW HeNe lézer használatát. A szórt fény sztatikus és dinamikus komponensének elválasztását az ALV 5000E multi-tau korrelátor biztosította. (A sztatikus szórás a hálópontok, a dinamikus szórás a duzzasztó folyadékokban mozgó polimerláncok okozzák.) A duzzadt gélszemcséket általában $20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -on fölös folyadékmennyiség jelenlétében 5 különböző szórési szögnél (30° , 60° , 90° , 120° és 150°) mértük [László 2004].

G2.2.5 Kisszögű röntgenszórás (SAXS)

A méréseket a grenoble-i szinkrotron (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) BM2 kisszögű nyalábjánál végeztük. A belépő röntgensugárzás hullámhossza $0,69 \text{ \AA}$ (18 keV), a minta – detektor távolság 68 cm és $1,62 \text{ m}$ volt [László 2004].

G2.2.6 Mikroklorimetria

Izoterm és pásztázó üzemmódban végeztünk nagyérzékenységű mikroklorimetriás méréseket (MicroDSCIII, SETARAM, Franciaország).

Az izoterm méréseknél a kb. 5 mg száraz gél és $180 \text{ }\mu\text{l}$ Millipore víz fázist 2 óra s, a mérés hőmérsékletén történt inkubálás után hoztuk egymással érintkezésbe. A keverőbot hatását korrekcióba vettük. Ilyen méréseket a $20 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$ tartományban $\pm 0,001 \text{ }^\circ\text{C}$ pontossággal rögzített hőmérsékleteken végeztük.

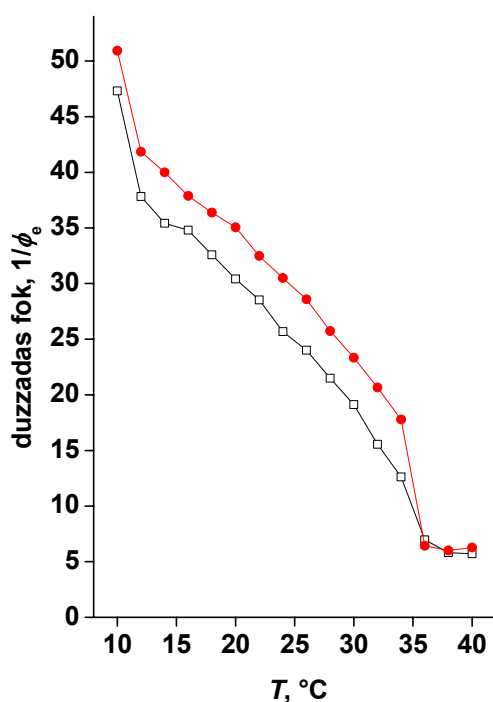
A pásztázó (DSC) méréseknél a kb. 10 mg száraz gél + $500 \text{ }\mu\text{l}$ Millipore víz rendszert kb. 2 óra n keresztül $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ -on tartottuk, majd a stabilis alapvonal elérése után a kívánt dT/dt sebességgel ($0,02 - 0,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$) $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra fűtöttük, majd ugyanazzal a sebességgel azonnal $10 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtöttük. Ismételt mérések esetén az újraindítás előtt a mintát 1 óra n át $10 \text{ }^\circ\text{C}$ -on termosztáltuk [László 2004].

G3 Eredmények és értelmezésük

G3.1 A PNIPA – víz biner rendszerek vizsgálata

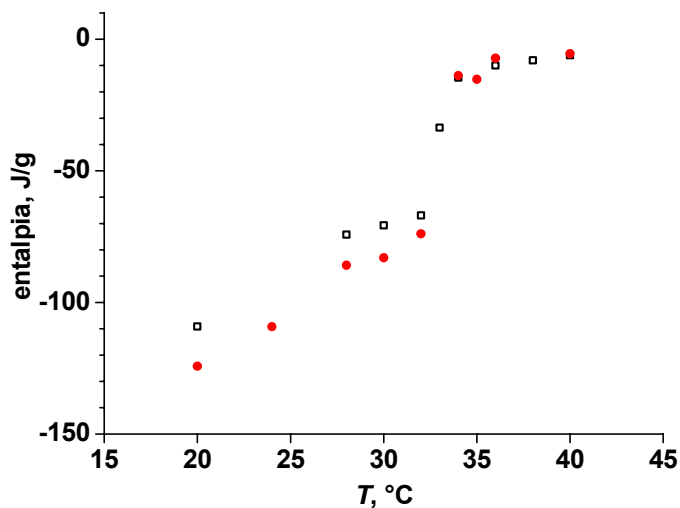
G3.1.1 A jóoldószer állapot

Vizsgálatainkat különböző térhálósűrűségű PNIPA géleken végeztük. A megkülönböztetésre használt [monomer]/[térhálósító] molarányt 75 és 200 között változtattuk. (Minél kisebb a tört értéke, annál sűrűbbek a keresztkötések, annál merevebb a gél.) A vizes PNIPA gél tipikus hőmérséklet-indukált folytonos fázisátalakulási diagramja látható a G5. ábrán (\square). A PNIPA – víz rendszer kisszögű neutronszórása alapján megállapították, hogy a jelenség izotópeffektust mutat: a fázisátalakulási hőmérséklet eltolódik [Shibayama 1992]. A G5. ábra tanúsága szerint a nehézvíz (\bullet) jobb oldószere a PNIPA gélnek, abban jobban duzzad, mint közönséges vízben. Ezt izoterm kalorimetriás mérésekkel is igazoltuk (G6. ábra): a fázisátalakulási hőmérséklet alatti hőmérsékleteken nehéz vízben rendre nagyobb exoterm effektusokat mértünk. Ugyanakkor a fázisátalakulási hőmérséklet közelében sem a duzzadásfokban sem a duzzadási entalpiában nem tapasztaltunk a mérési módszerek hibáját meghaladó eltérést a nehéz- és könnyűvízes rendszerek között.



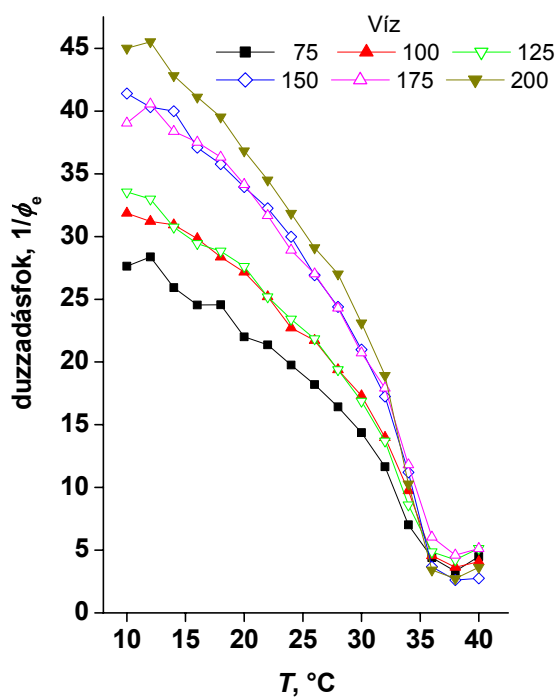
G5. ábra Izotópeffektus felesleges mennyiségű vízben (\square) és nehézvízben (D_2O) (\bullet) duzzasztott PNIPA gél ([monomer]/[térhálósító] = 150) esetén

Kölcsönhatások hidrogélekben



G6. ábra Felesleges mennyiségű vízben duzzasztott porított PNIPAA gél ([monomer]/[térhálósító] = 150) izoterm mikrokalorimetriával meghatározott duzzadási entalpiája vízben (□) és nehézvízben (●) különböző hőmérsékleteken

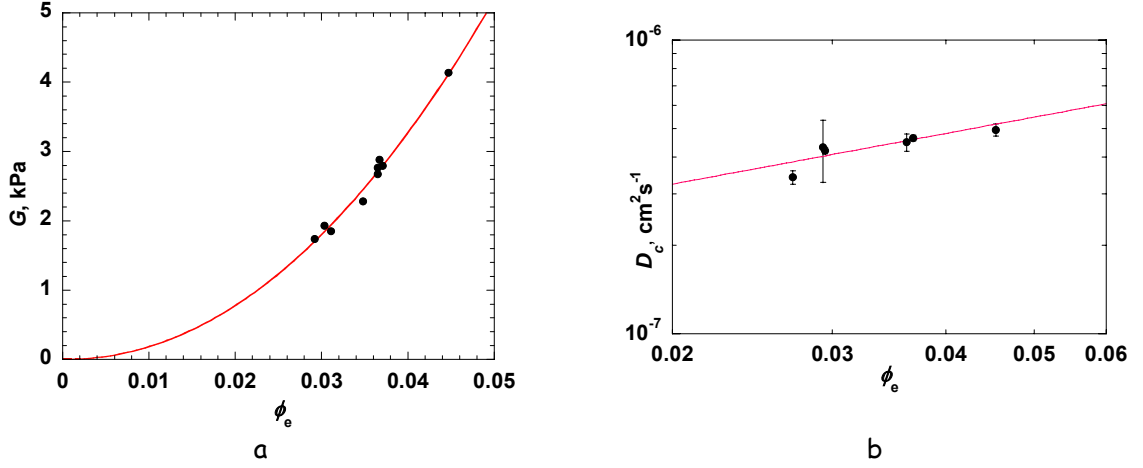
Ismert, hogy a különböző mértékben térhálósított PNIPAA gélek duzzadása a térhálósítás mértékétől függ (G7. ábra). Ugyanakkor, a fázisátalakulási hőmérséklet a duzzadási mérések alapján független a térhálósűrűségtől. Ezek a gélek – a térhálósítás mértékétől függetlenül – a fázisátalakulási hőmérsékletnél lényegesen kisebb hőmér-



G7. ábra PNIPAA gélkorongok egyensúlyi duzzadásának függése a hőmérséklettől és a ([monomer]/[térhálósító]) molaránytól (színek a képen). A duzzadás mértékét a polimer térfogattörtjének (ϕ_e) reciprokával jellemeztük

Kölcsönhatások hidrogélekben

sékleten (20 °C) az ún. jóoldószer állapotban vannak: az oldószerrel duzzadási egyensúlyban mért rugalmassági modulusz (G) (G8.a ábra), a gél duzzadási kinetikáját meghatározó kooperatív diffúziós állandó (D_c) (G8.b ábra) és a szórt intenzitás dinamikus összetevőjére jellemző *Rayleigh* állandó (R_{dyn}) a kísérleti hibahatáron belül az elméleti megfontolások szerinti kitevő szerint változik az egyensúlyi koncentrációval [Flory 1953, de Gennes 1979]. A mérési pontokra illesztett egyenesek egyenletét a G1. táblázat foglalja össze.



G8. ábra Különböző térhálósűrűségű egyensúlyi PNIPA hidrogélek (a) rugalmassági modulusza és (b) kooperatív diffúziós együtthatója log - log ábrázolásban, 20 °C-on a polimer-koncentráció függvényében

G1. táblázat 20 °C-on a különböző térhálósűrűségű PNIPA hidrogélek a jóoldószer állapotát igazoló függvények legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenesei

| Paraméter | Az illesztett ϕ függvény | ϕ kitevőjének elméleti értéke | |
|---------------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------|
| | | FH [Flory 1953] | de Gennes [de Gennes 1979] |
| Rugalmassági modulusz | $G = 2,58 \times 10^3 \phi_e^{2,07 \pm 0,18} \text{ kPa}$ | 2 | $9/4^a$ |
| Kooperatív diffúziós együttható | $D_c = 3,1 \times 10^{-6} \phi_e^{0,57 \pm 0,15} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $-^b$ | $0,5 - 0,7^c$ |
| <i>Rayleigh</i> arány | $R_{\text{dyn}} = 5,9 \times 10^{-5} \phi_e^{-0,23 \pm 0,17} \text{ cm}^2/\text{s}$ | 0^d | $-1/4^e$ |

^a a G7 - G8. egyenlet alapján;

^b az FH átlagtér elmélet szerint D_c nem értelmezhető;

^c elméletileg $D_c = k_B T / (6 \pi \eta \xi) \sim \phi^{3/4}$. A $3/4$ kitevőtől való eltérés oka, hogy az egyszerűsített skálaelmélet elhanyagolja a hosszú hatótávolságú hidrodinamikai kölcsönhatást;

^d $R_{\text{dyn}} \sim \frac{k_B T \phi}{\frac{\partial \Pi}{\partial \phi}} \sim \phi^0$ a G8. egyenlet alapján;

^e $R_{\text{dyn}} \sim \frac{k_B T \phi}{\frac{\partial \Pi}{\partial \phi}} \sim \phi^{-1/4}$, mivel $\Pi \sim \phi^{9/4}$

G3.1.2 A hőmérséklet-indukált fázisátalakulás

Míg a duzzadás a térhálósítás mértékétől függ, a fázisátalakulás hőmérsékletét a hálópontok sűrűsége nem befolyásolja. Ezt egyensúlyi gravimetriás (G7. ábra) és igen lassú (0,02 °C/min) DSC mérésekkel egyaránt igazoltuk. A szokásos csúcsjellemzők (on-set hőmérséklet, csúcsmaximum) valamint az integrális hőáramok a hibahatáron belül függetlenek a hálópontok sűrűségétől (G2. táblázat).

G2. táblázat Különböző térhálósűrűségű PNIPA hidrogélek DSC felvételeiből meghatározott duzzadási paraméterek ($dT/dt = 0,02$ °C/min, porított minta)

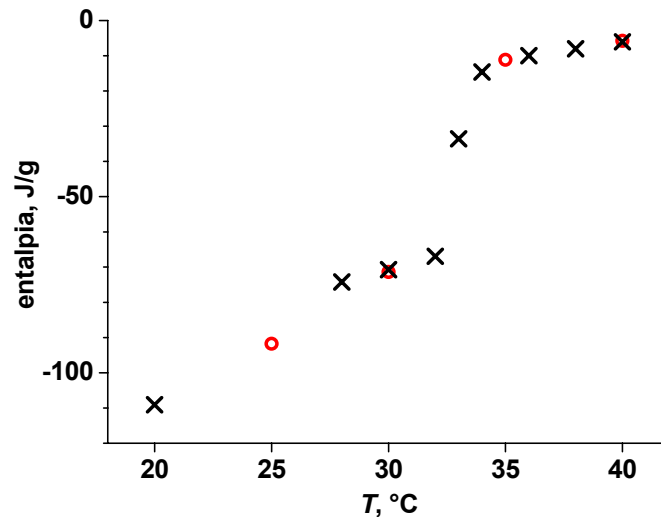
| $\frac{[\text{monomer}]}{[\text{térhálósító}]}$ | Fűtés | | | Hűtés | | |
|---|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | Onset* hőmérséklet °C | Csúcs- maximum °C | Integrális hőáram J/g | Onset hőmérséklet °C | Csúcs- maximum °C | Integrális hőáram J/g |
| 75 | 33,8 | 34,1 | 60 | 34,0 | 33,7 | -63 |
| 100 | 33,2 | 34,1 | 66 | 34,0 | 33,6 | -62 |
| 125 | 33,9 | 34,2 | 63 | 34,0 | 33,6 | -75 |
| 150 | 33,9 | 34,1 | 62 | 34,0 | 33,7 | -72 |
| 175 | 33,9 | 34,1 | 66 | 33,9 | 33,6 | -81 |
| 200 | 33,8 | 34,1 | 62 | 33,8 | 33,5 | -71 |

*a csúcs kezdetéhez tartozó hőmérséklet

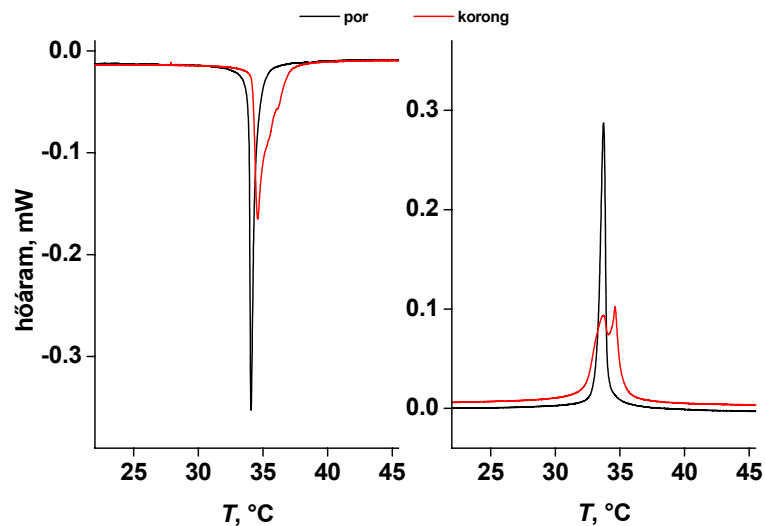
A DSC mérések ugyanakkor több „anomáliára” hívták fel a figyelmet:

1. Az általunk DSC-ből meghatározott hőmennyiségek kb. kétszer akkorák voltak, mint az irodalomban közöltek [Otake 1990, Shibayama 1994, Kawasaki 1998]. Az izoterm körülmények között mért hőeffektus por és korong geometriájú mintákon gyakorlatilag azonos (G9. ábra), tehát a mérési hibahatáron belüli egyensúlyi rendszerre jellemző. Értéke igen közel áll az általunk mért integrális hőáramokhoz. Az irodalmi értékek a mienknél lényegesen gyorsabb (0,1 - 10 °C/min) mérésekből származtak [Otake 1990, Kawasaki 1998, Shin 1998, Grinberg 1999, Afroze 2000, Suetoh 2000, Li és D'Emanuelli 2003, Salmeron Sanchez 2004].
2. A DSC görbék alakja különösen a hűtési ciklusban érzékeny mind a minta geometriájára, mind a dT/dt fűtési sebességre (G10. ábra). A fűtési sebességtől való függést már korábban is megfigyelték [Kawasaki 1998]. A korong alakú minta DSC görbéje bimodális lefutású mindkét irányban, míg a porított mintának egy-egy csúcsa van (G10. ábra).

Kölcsönhatások hidrogélekben



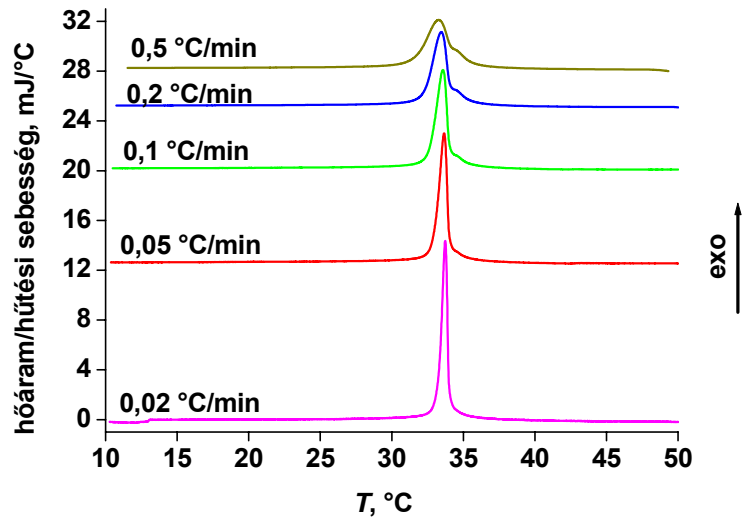
G9. ábra Felesleges mennyiségű vízben duzzasztott PNIPA gél ([monomer]/[térhálósító] = 150) izoterm mikrokalorimetriával meghatározott duzzadási entalpiája korong (o) és porított (x) mintán. Az entalpia hőmérsékletfüggése jól tükrözi a duzzadás hőmérsékletfüggését is



G10. ábra Felesleges mennyiségű vízben duzzasztott PNIPA gél ([monomer]/[térhálósító] = 150) fázisátalakulásának DSC görbéi korong (—) és porított (—) mintán ($dT/dt = 0,02 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$). A gélkollapszus endoterm (fűtési ciklus, baloldali görbék), a hűtés hatására a visszaduzzadás exoterm (jobboldali görbék).

A hűtési sebesség növelésével egyre karakterisztikusabb váll alakul ki a csúcs magasabb hőmérsékletű oldalán (G11. ábra). Mivel az ennek kezdetéhez rendelhető ún. on-set hőmérséklet a fázisátalakulási hőmérsékletnél nagyobb, nem eredhet detektálási „késésből”.

A csúcsok felhasadása azt jelzi, hogy a fázisátalakulás két elkülöníthető folyamatból áll.



G11. ábra A hűtési sebességre normált hőáram függése a hűtési sebességtől a porított PNIPA ([monomer]/[térhálósítót] = 150) + víz esetén. Az integrális hőáramok értékét a G2. táblázat tartalmazza.

3. A hűtési és fűtési ciklus között hiszterézist tapasztaltunk: az endoterm fűtési ciklus integrális hőáramának abszolút értéke a mérési bizonytalanságot meghaladó mértékben rendre kisebb, mint az exoterm hűtési ciklusból származó értékek (G2. táblázat). A gél tehát még a 0,02 °C/min felfűtésnél sem kerül termodynamikai egyensúlyi állapotba, ezért a fűtési ciklusban mért hőmennyiségek alábecsülik a duzzadási hőt.



G12. ábra PNIPA (fehér) és mágneses PNIPA (piros) gélkorongok bőrsődése és hólyagosodása hőmérséklet-emelés hatására [Filipcsei 2003]

Kísérleteink során a bőrsődés jelenségét magunk is tapasztaltuk. A G12. ábrán PNIPA gélkorongok ill. mágneses részecskéket tartalmazó gélkorongok felületén termikus hatásra képződött bőrsődés látható. A gélmátrixba beépülő mágneses

Kölcsönhatások hidrogélekben

részecskék jelenléte gátolja a felületi bőrréteg kialakulását, ezért a hólyagosodás nem, vagy csak kisebb mértékben jelentkezik [Filipcsei 2003].

Megfigyeléseink szerint hasonló jelenség külső uniaxiális nyomás által kiváltott szinerézissel egyidejűleg is bekövetkezhet (G19.b ábra).

Az átalakulás részfolyamatainak további tisztázására SAXS méréseket végeztünk a fázisátalakulási hőmérséklet alatt (25 °C) és felett (40 °C). A makroszkopikus megfigyelést a G13. ábrán mutatjuk be, a SAXS görbéket a G14. ábra foglalja össze.



G13. ábra Különböző kiindulási koncentrációjú fenololdatokban duzzasztott PNIPAA gél ([monomer]/[térhálósítót] = 150), duzzadási egyensúly, 20 °C

A G13.a ábrán látható duzzadt (jóoldószer) állapothoz a G14. ábra 25 °C-hoz tartozó (a) görbéje tartozik, mely az *Ornstein-Zernicke* függvénnel illeszthető:

$$I_{\text{szórt}}(q) = \frac{I_0}{1 + q^2 \xi^2} \quad (\text{G12})$$

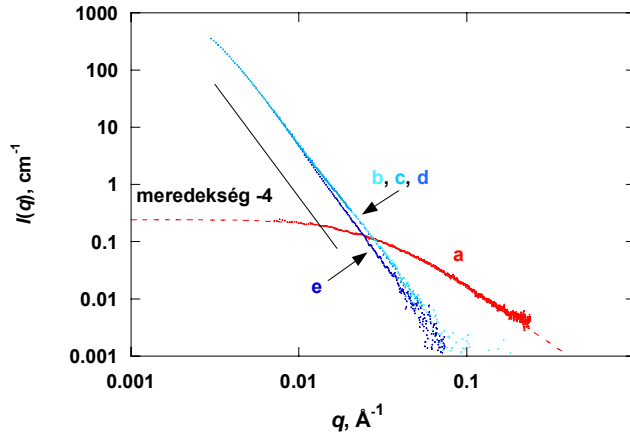
$I_{\text{szórt}}(q)$ a szórt intenzitás, q a szórási vektor, $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, θ a szórási szög és n a közeg törésmutatója. Az illesztés alapján megállapítottuk, hogy $\xi = 3,8$ nm, azaz duzzadt állapotban az ozmotikus fluktuáció 3,8 nm sugarú régiókra terjed ki.

A hőmérséklet emelésekor a fázisátalakulási hőmérsékletet elérve a gél azonnal kifehéredik (G13.b és G14.b ábra). A klasszikus elektromágneses elmélet szerint a fény hatásának kitett részecskék elektronjai a fény oszcilláló elektromágneses terével kölcsönhatásba lépve ún. *Rayleigh*-szórást idéznek elő [Everett 1988]:

$$\frac{I_{\text{szórt}}}{I_0} \approx \left(\frac{1}{\lambda} \right)^4, \quad (\text{G13})$$

λ a beeső fény hullámhossza, I_0 és $I_{\text{szórt}}$ a beeső ill. a szórt fény intenzitása. Ez utóbbi független a szórási vektortól, ha a szóró részecskék mérete sokkal kisebb, mint λ . Rendezetlen szórócentrum-halmazok esetén az egyes részecskék szórása egymástól független, a szórt intenzitás a beeső fény hullámhosszának -4 hatványával arányos. (Ez a jelenség „felelős” az ég kék és a lemenő nap vörös színéért, ti. az erős hullámhossz-függés miatt a szórt fény a rövidebb hullámhosszú kékben, az áteresztett fény vörösben gazdag.) Ha a szórócentrumok rendezetten helyezkednek el, strukturáltak, az előbbi arányosságot a szerkezeti faktor bonyolítja. Ha a szórócentrumok egy felület mentén helyezkednek el, amelyek R görbülete olyan nagy, hogy $Rq \gg 1$, a szórt intenzitás q^{-4} szerint csökken, ha a felület síma, akkor

$$\frac{I_{\text{szórt}}}{I_0} \approx \left(\frac{1}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}\right)^{-4} \quad (\text{G14})$$



G14. ábra PNIPAA gél ($[\text{monomer}]/[\text{térhálósítót}] = 150$) SAXS görbéi.

(a) 25 °C-on a mérési pontokra illesztett (G12) Ornstein-Zernicke összefüggés alapján (szaggatott vonal) a fluktuáló régiók kiterjedése $\xi = 3,8$ nm. (b) A minta hőmérsékletét 40 °C-ra emelve a SAXS válasz az adott reprezentációban egyenes, melynek meredeksége 1000 s múlva $-3,7$. (c) A 2000 s és (d) 4000 s-nál mért adatsor egybeesik (b)-vel, (e) a 30000 s után meghatározható -4 meredekség azt jelzi, hogy a szórás ekkor már síma felületről történik [László 2004].

azaz a szórt intenzitás független a hullámhossztól: ezért fehér színűek a felhők. A -4 kitevő azt is jelenti, hogy a szórófelület felületi fraktáldimenziója, $D_s = 6 - 4 = 2$ [Porod 1982]. Megfigyelésünk szerint mintáink természetes fényben tetszőleges szórási szög-nél fehérek voltak. Pl. $\theta = 20^\circ$ és $\lambda = 550$ nm (zöld fény) esetén $q = 5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ -nek adódik. Így $R \gg 200$ nm. Szórócentrumaink görbületi sugara tehát legalább 1 μm . A látható fény hullámhossz-tartományában felületük síma. A G14. ábra b,c,d SAXS görbéinek $-3,7$ meredeksége azt jelenti, hogy nagyobb felbontásban (kisebb hullámhossz) a felület ekkor még nem tekinthető símának, $D_s = 2,3$ [Bale 1984]. Kb. 8 óra

múlva $D_s = 2$ -vé válik, a felület kisímul (G14. ábra e görbe). A fázisátalakulás pillanatában az oldószer kiszorítása miatt a polimerláncok összetapadnak és 1 μm -nál nagyobb görbületi sugarú egyenetlen felület alakul ki. Az oldószer hiánya és a többi lánc közelsége erősen korlátozza a láncok mozgási szabadságát: a rendszer „befagy”. Kb. 8 órányi idő szükséges ahhoz, hogy a láncok rendeződjenek és a felület kisímuljon. (A folyamat hasonlít a gombolyag – globula átalakulásra.) A G14. ábra b,c,d ill. e görbéje kb. $q = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ értéknél válik szét. A b,c, és d szórásgörbék e-hez képesti $\Delta I(q)$ különbségét a

$$\Delta I(q) = \frac{\Delta I(0)}{(1 + q^2 \delta^2)^2} \quad (\text{G15})$$

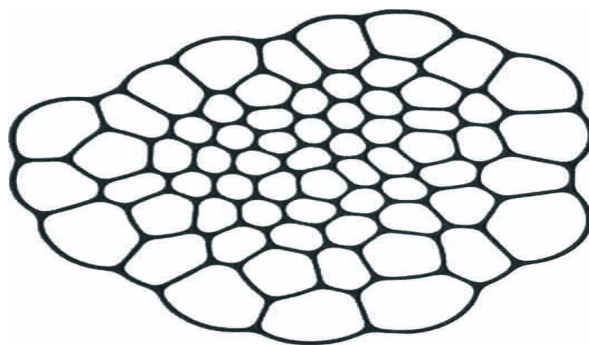
Debye-Bueche kifejezéssel közelítettük ($\Delta I(0)$ a $q = 0$ -hoz tartozó intenzitás-különbség, δ a polimerklaszterek karakterisztikus mérete). 1000 s elteltével



G15. ábra *Shibayama* szerint a PNIPAA gélben a polimerláncok a fázisátalakulás során makro-térhálónak tapadnak össze, melynek közege egy híg, erősen duzzadt PNIPAA fázis [Shibayama 1994]

(G14. ábra b görbe) $\delta = 9 \text{ nm}$. A nagyságrendekkel nagyobb görbületi sugar miatt 9 nm vastagságú filmszerűnek tekinthető szórórétegről beszélhetünk. A kísérlet végére a film vastagsága 12 nm-re nő. Ez a fajta rendezettség ill. szórás kép nem értelmezhető *Shibayama* makro-térháló modellje alapján (G15. ábra). Véleményünk szerint a kialakuló szerkezet a G16. ábrán látható buborékszerű képződményhez hasonlítható: a polimer-dús filmszerű rétegek néhány száz nanométeres, gyakorlatilag tiszta vizes régiókat határolnak.

Megjegyzésre érdemes, hogy ugyancsak *Shibayama* és szerzőtársai 1992-ben közölt PNIPAA – víz ill. PNIPAA – nehézvíz rendszerekről olyan kisszőgű neutronsórással (SANS) kapott szórásgörbéket publikáltak, melyekből -4 meredekség határozható meg. Azaz mérték, de nem ismerték fel, hogy a fázisátalakulási hőmérséklet közvetlen közelében a szórási felületről történik ($D_s = 2$) [Shibayama 1992].



G16. ábra A gélkollapszus során kialakuló „befagyott” szerkezet a kb. 10 nm vastagságú gélfilm-fallal elválasztott több száz nm kiterjedésű vízrégiókból áll

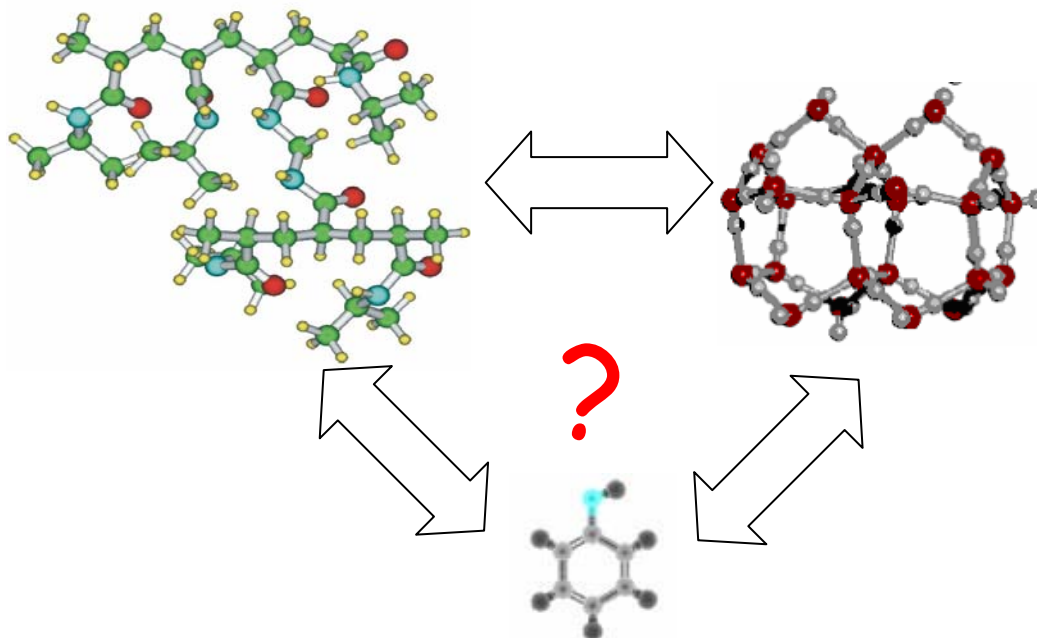
A felületi fraktáldimenzió változásának időállandója és a gélfilm vastagságának ismeretében becsülni tudtuk a lassú átrendeződés diffúziós együtthatóját. Ennek értéke $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ nagyságrendűnek adódik, azaz kb. 10 nagyságrenddel kisebb, mint a fényszórással a duzzadt állapotban meghatározott kooperatív diffúziós együttható, $D_c \approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (G8.b ábra). A 10^{-17} nagyságrend üvegszerű állapot esetén tipikus. Ezek alapján azonosítani tudtuk a fázisátalakulás két lépését: a kezdeti, termodinamikailag kontrollált mikrofázis-szétválás gyors ($D_c \approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$), mert a polimerláncok még mozgékonyak, majd lassan „befagynak”, üvegszerű klaszterekké aggregálódnak (kinetikai kontroll). Ezek igen lassú relaxációja ($10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$) okozza a kaloriometriás méréseinknél is tapasztalt hiszterézist, illetve, hogy még kis dT/dt pásztázási sebességnél sem alakul ki termodinamikailag egyensúlyi rendszer. Ez magyarázza a duzzadási hiszterézis ismert jelenségét is: a gélkollapszus után nem alakul még ki az egyensúlyi állapot a visszaduzzasztási kísérletek megkezdése előtt. A lassú relaxáció során a polimerláncok síma felületű kétdimenziós filmmé tapadnak össze. A kb. 10 nm vastag filmfalak és az általuk határolt több száz nm méretű vízcseppek alakítják ki a buborékszerű szerkezetet. Ez egyben a bőrösödés mechanizmusa is.

G3.2 PNIPA – víz – fenol ternár rendszerek vizsgálata

A leírt tapasztalatok szűkössége és ellentmondásai miatt szisztematikusan vizsgáltuk fenol, rezorcin és esetenként floroglucin kölcsönhatását PNIPA hidrogéllal (G17. ábra). Az általunk vizsgált PNIPA – víz – fenol modellrendszerek tanulmányozása közelebb visz a kölcsönhatások megértéséhez és ezen keresztül a gélek szabályozott hatóanyag-leadás vagy a(z ivó)víz tisztítás területén történő alkalmazásához.

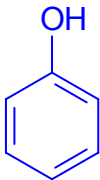
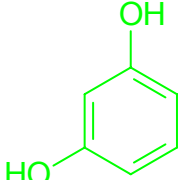
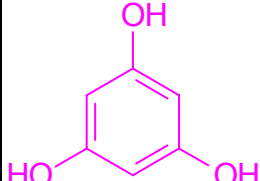
Kölcsönhatások hidrogélekben

Szisztematikus vizsgálatainkhoz egy-, két- és háromszorosan hidroxi-szubsztituált benzolszármazékokat használtunk. A három fenol néhány jellemző adatát a G3. táblázatban foglaltuk össze. A gyenge sav tulajdonságú fenol, rezorcin és floroglucin esetén az első hidrogénion disszociációs állandója a hidroxilcsoportok számának növekedésével kis mértékben csökken. Az oldhatóság széles határok között változik.



G17. ábra Vizsgálatunk tárgya: a PNIPAA - víz - fenol háromkomposú rendszerben fellépő kölcsönhatások

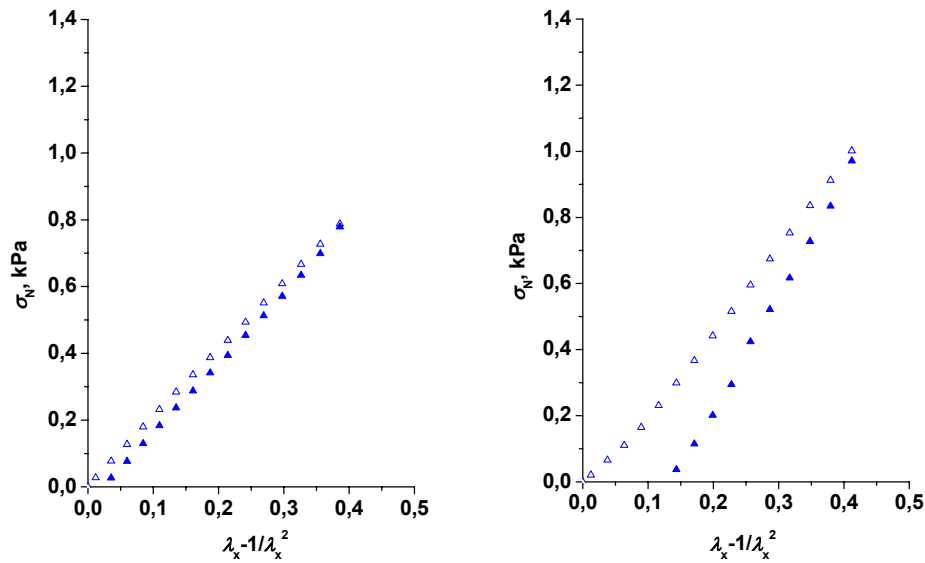
G3. táblázat Fenol, rezorcin és floroglucin néhány jellemző adata [Perry 1966, Holm 1993]

| | Fenol  | Rezorcin (1,3-dihidroxi-benzol)  | Floroglucin (1,3,5-trihidroxi-benzol)  |
|-------------------|--|--|---|
| M | 94,11 | 110,11 | 126,11 |
| Oldhatóság vízben | 82 g/l | 1470 g/l | 20,8 g/l _(25 °C) |
| pK _a | 9,89 _(20 °C) | 9,81 _(25 °C) | 8,8; 9,0; 14,1 _(20 °C) |

G3.2.1 Mechanikai tulajdonságok

Vizsgáltuk a különböző koncentrációjú fenol- és rezorcinoldatokban duzzasztott PNIPAA gél rugalmassági modulusát 20 °C-on [Suetoh 2000]. Tiszta vízben a gél

reverzibilisen viselkedik. Növekvő illetve csökkenő nyomás irányában meghatározva a deformációt, a neo-Hook reprezentációban egymást fedő egyenesek adódtak.



G18. ábra A rugalmassági modulusz meghatározása a neo-Hook ábrázolás kezdeti meredekségéből (a) 5 mmol/l és (b) 50 mmol/l fenoldatban duzzasztott 1x1 cm izometrikus PNIPA gélhengerek esetén ([monomer]/[térhálósítót] = 150).

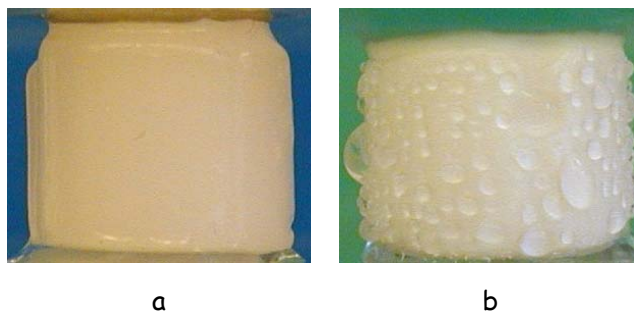
A histerézist az összenyomás során kiszorított folyadék okozza.

△: uniaxiális terhelés, ▲: a terhelés megszüntetése

Fenol ill. rezorcin jelenlétében a neo-Hook ábrázolás eltér az egyenestől és histerézis tapasztalható (G18. ábra). A histerézis nagysága a koncentrációtól függ. Az uniaxiális nyomás hatására minden esetben szinerézis is bekövetkezett, a gél körül megjelent a kiszorított folyadék. A viselkedés arra utal, hogy a rendszer közel áll a rosszoldószer állapothoz [Geissler 1980, Horkay 1988]. $c \leq 30$ mmol/l esetén a minták a mérés során végig átlátszók maradtak.

A 40 és 50 mmol/l-es mintáknál *mechanikailag indukált fázisátalakulást* tapasztaltunk. A gélek fokozatosan kifehéredtek (G19. ábra). A rezorcinban duzzasztott gélek viselkedése jelentősen eltért a fenolos mintákétól, mert a szinerizáló folyadék nemcsak a henger alján, hanem a hengerek palástja mentén függőleges irányban rendezett hólyagok (vö. bőrsődés) formájában is megjelent (G19.b ábra). A kezdeti meredekségek alapján meghatározott modulusz értékeket a G4. táblázatban foglalom össze. Értékük a mérési hibahatáron belül független az anyagi minőségtől és a duzzasztófolyadék koncentrációjától és jó egyezést mutat a Mooney-Rivlin ábrázolásból meghatározott értékekkel (G4. ábra).

Kölcsönhatások hidrogélekben

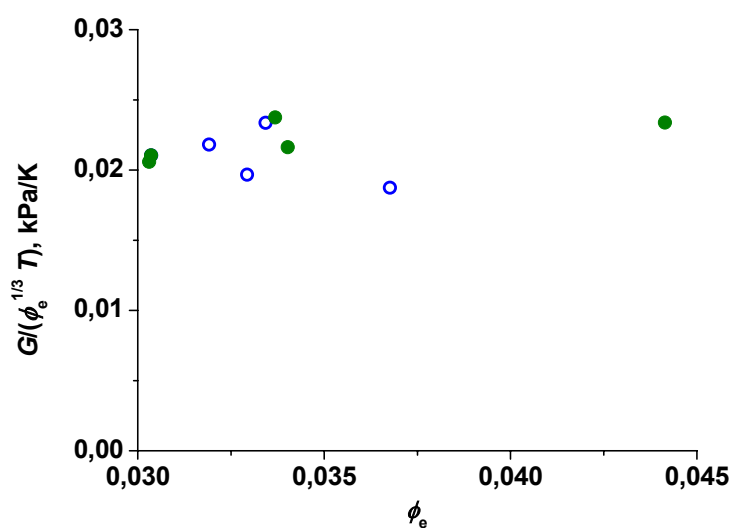


G19. ábra 40 mmol/l fenol (a) - és rezorcin (b) oldatban duzzasztott PNIPA gél ([monomer]/[térhálósító] = 150) szinerézise uniaxiális terhelés hatására 20 °C-on. A nyomásindukált fázisátalakulás a rezorcin esetén sokkal erőteljesebben jelentkezik.

G4. táblázat Fenol- és rezorcinoldatokban duzzasztott PNIPA gél ([monomer]/[térhálósító] = 150) rugalmassági modulusza egyensúlyban, 20 °C-on [Horkay és Zrínyi 1982]

| Koncentráció mmol/l | Modulusz, kPa | |
|------------------------|---------------|----------|
| | Fenol | Rezorcin |
| 0 | 1,93 | 1,93 |
| 5 | 2,03 | 1,88 |
| 30 | 1,85 | 2,25 |
| 40 | 2,21 | 2,06 |
| 50 | 1,83 | 2,42 |

A G4. táblázat adatai alapján számolt $G/(T\phi_e^{1/3})$ kifejezés nem függ a gél térfogat-törtjétől, amint az a Gauss-eloszlású semleges gélek esetén elvárható (G20. ábra) [Treloar 1975, László 2003].

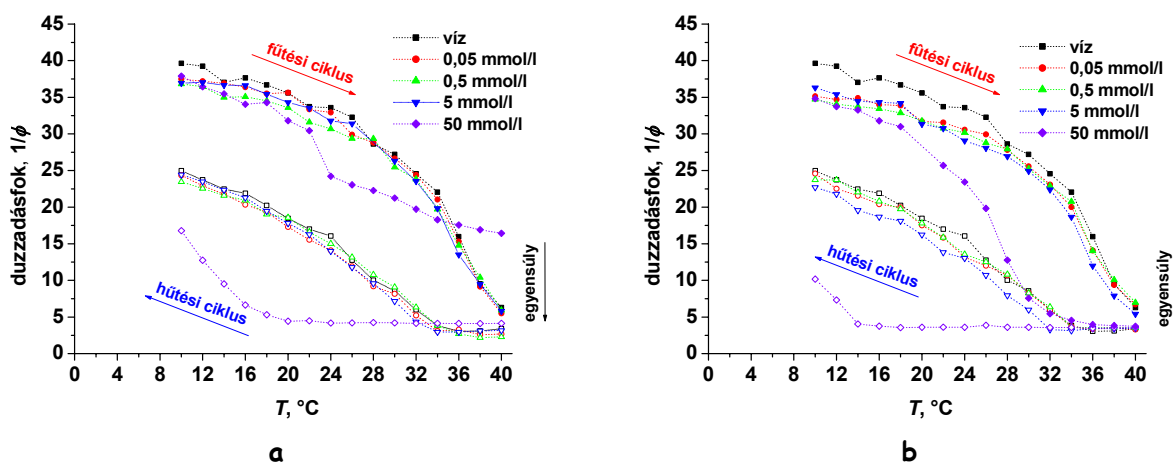


G20. ábra Különböző koncentrációjú fenol (○) és rezorcin (●) vizes oldatában duzzasztott PNIPA gélek ([monomer]/[térhálósító] = 150) normált rugalmassági modulusza 20 °C-on

G3.2.2 Duzzadási vizsgálatok vizes fenololdatokban

G3.2.2.1 Nemegyensúlyi körülmények

Nemegyensúlyi körülmények között (25 perc inkubálás az adott hőmérsékleten) vizsgáltuk különböző koncentrációjú fenol- és rezorcinoldatokban a duzzadás mértékét. A hőmérsékletet kétfokként léptettük. A G21. ábra szerint ezzel a módszerrel sem a fenol, sem a rezorcin esetén nem tapasztaltunk eltérést az 50 mmol/l-nél kisebb koncentrációjú oldatokban duzzasztott gélek viselkedése között. 50 mmol/l fenol esetén a gél válasza a hőmérséklet emelésére sokkal lassabb, mint a rezorcin esetén, ahol a fűtési ciklus utolsó két pontjában a duzzadásfok már nem változik: a rendszer egyensúlyba került. A hűtési ciklust a fenol és a rezorcin esetén is több nap múlva, az egyensúly beállta után indítottuk. A fenol esetén a visszaduzzadás 4 - 6 °C-kal hamarabb megkezdődik, mint a rezorcin esetén.



G21. ábra PNIPA gél ([monomer]/[térhálósítót] = 150) nemegyensúlyi duzzadása különböző koncentrációjú vizes (a) fenol- és (b) rezorcinoldatokban. Az ábrákon látható színek a duzzasztófolyadék kiindulási koncentrációját jelzi.

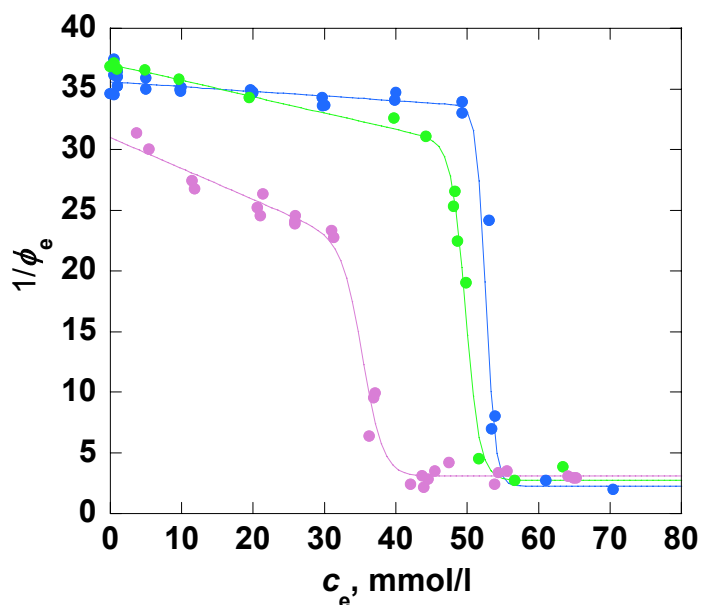
G3.2.2.2 Egyensúlyi állapot

20 °C-on a közepes térhálósítási fokú ([monomer]/[térhálósítót] = 150) PNIPA gél 0 - 25 mmol/l egyensúlyi koncentrációjú fenol-, rezorcin- ill. floroglucin-oldatokban a tiszta víz közegehez hasonlóan jól duzzad. Nagyobb koncentrációknál a PNIPA/vizes oldat rendszerben csak néhány kivételes oldott anyag jelenlétében bekövetkező *koncentrációindukált fázisátalakulást* tapasztaltunk (G22. ábra). Az adott fenolra érvényes egyensúlyi koncentráció alatt a duzzadásfok a fenolok koncentrációjától csak kis mértékben függ. A koncentráció növekedésével az OH-csoportok számától függő csökkenéért tapasztaltunk: a koncentráció-érzékenység a fenol < rezorcin < floroglucin

irányban változik. A gélkollapszus a hidroxi-szubsztitúciótól függő egyensúlyi aromás koncentrációnál (G4. táblázat) „minden előzmény nélkül”, hirtelen következik be. A változás, mely lényegesen élesebb, mint a tiszta vízben termikusan indukált átalakulás (G5. és G7. ábra), a gél kifehéredéséhez és zsugorodásához vezet, a korábban már bemutatott G13. ábra mozzanataihoz hasonlóan. Mérési pontjainkra a legjobb illesztést az

$$\frac{1}{\phi_e} = \frac{A - B(c_e - c_{e,0})}{1 + e^{\frac{c_e - c_{e,0}}{dc_e}}} + C \quad (G16)$$

alakú, a kezdeti negatív lineáris szakasz miatt kissé módosított szigmoidális *Boltzmann*-függvénnyel kaptuk (A , B és C illesztési paraméterek, $c_{e,0}$ a fázisátmenethez rendelhető koncentráció, dc_e a fázisátmenet szélessége, ugyancsak illesztett értékek). Az illesztett görbéket a G22. ábrán a megfelelő színű folytonos vonalak mutatják. Bár az illesztés empirikus és nélkülöz bármifajta fizikai-kémiai hátteret, láthatóan igen jól követi a mérési pontok menetét.



G22. ábra A fenol (●), rezorcin (●) és floroglucin (●) oldat koncentrációjának hatása PNIPA ([monomer]/[térhálósító] = 150) egyensúlyi duzzadására 20 °C-on. Az azonos színű folytonos

vonalakat az $\frac{1}{\phi_e} = \frac{A - B(c_e - c_{e,0})}{1 + e^{\frac{c_e - c_{e,0}}{dc_e}}} + C$ függvénnyel (G16) illesztettük. A , B és C illesztési

paraméterek, $c_{e,0}$ a fázisátmenethez rendelhető koncentráció, dc_e a fázisátmenet szélessége, ugyancsak illesztett értékek (G5. táblázat)

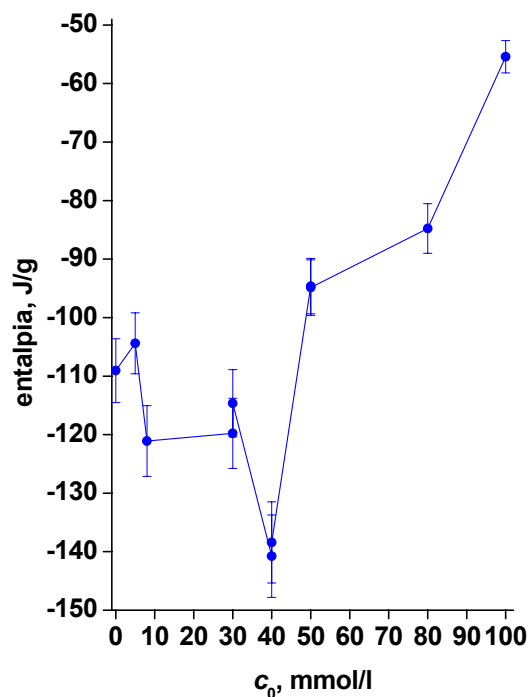
A hidroxil-csoportok száma befolyásolja a gélkollapszust is. Az átalakulás egyre kevésbé éles és rendre csökkenő koncentrációknál következik be, amint ezt a (G16)

Kölcsönhatások hidrogélekben

egyenlettel illesztett görbék jól kiemelik. Az illesztésből meghatározható $c_{e,0}$ értékeket a G5. táblázatban hasonlítom össze a kísérletileg meghatározott fázisátalakulási hőmérséklet értékekkel.

G5. táblázat A koncentrációindukált fázisátalakulás jellemzői
PNIPA ([monomer]/[térhálósító] = 150) esetén

| | A gélkollapszus | | | | Fázisátalakulási hőmérséklet 50 mmol/l oldatban, °C |
|-------------|--|------------------|----------------------------|--------------------------------|---|
| | koncentrációja, $c_{e,0}$ mmol/l (a 20 °C-on mért adatok – G22. ábra – illesztéséből nyert paraméterek) | élessége, dc_e | a mérési pontok száma, n | az illesztés regressziója, R | |
| fenol | 52,6 | $0,64 \pm 1,84$ | 20 | 0,9888 | 24 |
| rezorcin | 49,8 | $0,99 \pm 0,14$ | 13 | 0,9962 | 22 |
| floroglucin | 35,5 | $1,42 \pm 0,43$ | 27 | 0,9954 | 16 |

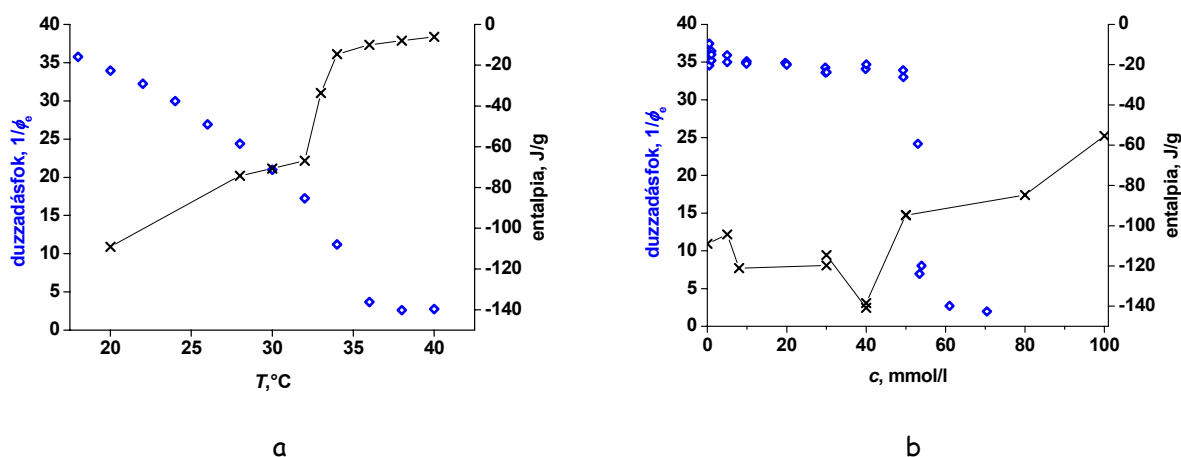


G23. ábra Izoterm mikrokolorimetriával meghatározott duzzadási hő különböző kiindulási koncentrációjú fenol (●)oldatokban PNIPA ([monomer]/[térhálósító] = 150) gélben, 20 °C-on

A G23. ábra ugyanezen a rendszeren a mért entalpiaváltozásokat mutatja a gélhez adott fenololdat kiindulási koncentrációjának függvényében. A tiszta vízben mérhető kb. -110 J/g 30 mmol/l fenolkoncentrációig kis mértékben csökken, a fázisátalakulási koncentrációhoz közeledve, 40 mmol/l-nél azonban egy további, kb. 30 J/g-mal exotermebb effektust detektáltunk. A G24. ábra együtt mutatja be a PNIPA

Kölcsönhatások hidrogélekben

duzzadásának hőmérséklet- és koncentráció függését. A G24. ábra entalpiagörbéinek összehasonlításából látható továbbá, hogy a gélkollapszus feletti koncentrációnál a gél tiszta vízben -6 - -8 J/g exoterm hőeffektusához képest pl. 100 mmol/l koncentrációnál -55 J/g effektus jelentkezik.



G24. ábra Az indukált fázisátmenet hatása PNIPA gélkorongok ([monomer]/[térhálósítót] = 150) duzzadási tulajdonságaira, (a) az egyensúlyi duzzadás hőmérsékletfüggése tiszta vízben; (b) az egyensúlyi duzzadás függése a fenolkoncentrációtól 20 °C-on;

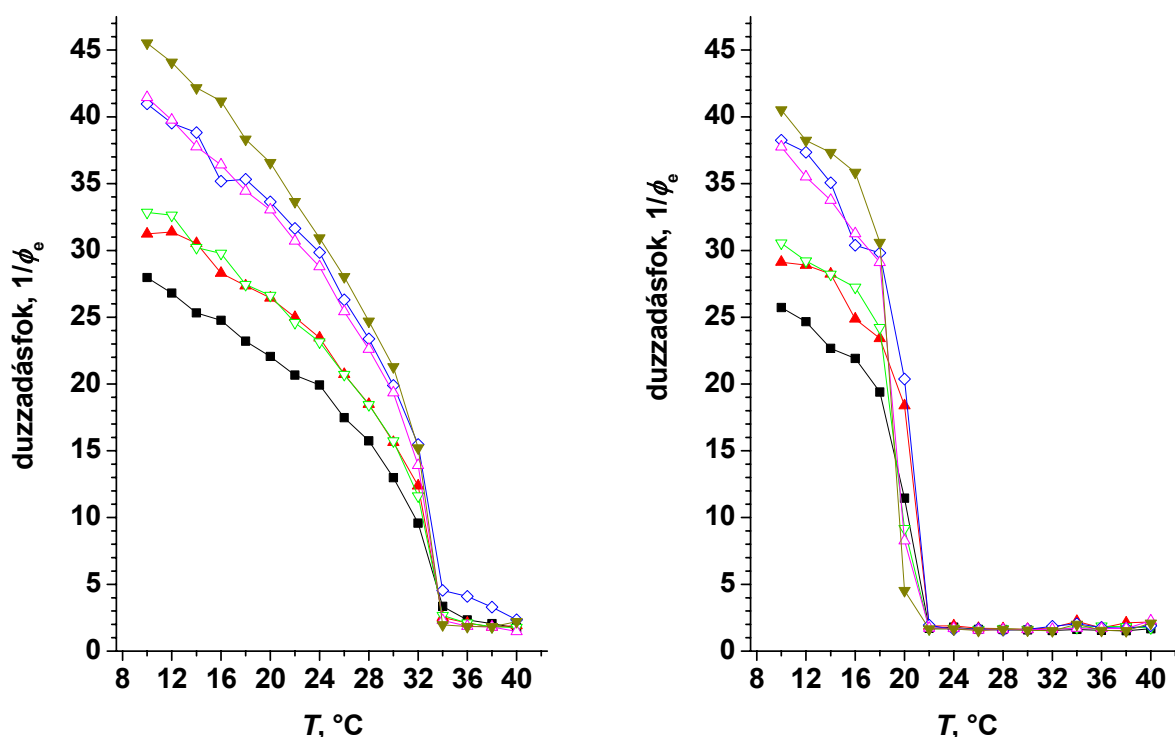
◇: duzzadásfok, x: bruttó entalpia

A kísérletileg mérhető hő számos, a koncentrációtól is függő folyamat eredője. $c \rightarrow 0$ esetben a víz – gél kölcsönhatás és az ennek következtében bekövetkező duzzadás dominál. A $c < 50$ mmol/l alatti koncentrációfüggés az entalpiagörbén utal arra is, hogy a víz – gél exoterm kölcsönhatása mellett további, ugyancsak exoterm kölcsönhatás(ok) is fellép(nek) a rendszerben. A G24.b ábrán a duzzadásfok görbe azonos tartománya alapján ez nem befolyásolja érdemben az erős duzzadást. A 30 – 50 mmol/l tartományban olyan folyamat(ok) lép(nek) fel, melyek növelik a bruttó folyamat exoterm jellegét, de a duzzadás mértékét gyakorlatilag nem befolyásolják. 50 mmol/l koncentráció felett a fenoldat a korábbiakhoz képest már csak kis mértékben képes a gél duzzasztani, ehhez képest a mért hő tekintélyes. A G24.a ábra 36 - 40 °C közti tartománya hasonló módon csak kis mértékben duzzadt PNIPA állapothoz tartozik. A $-6,05$ J/g (G24.a ábra, 40 °C) és $-55,4$ J/g (G24.b ábra, 100 mmol/l) közti különbség nagy valószínűséggel annak tulajdonítható, hogy a fenolmolekula preferáltan adszorbeálódik a hidrofóbbá vált gélen, amely exoterm kölcsönhatás.

A duzzadásfok hőmérsékletfüggését különböző térhálósűrűségű géleken 5 és 50 mmol/l kiindulási koncentrációjú duzzasztófolyadékban rezorcin esetén mutatom be (G25. ábra). A másik két fenol esetén kvalitatíve hasonló megállapításokat tehetünk. 5 mmol/l kon-

centrációnál a vízhez hasonló duzzadást tapasztaltunk, bár a fázisátmenet kétségkívül élesebb és hőmérséklete kb. két fokkal alacsonyabb. Az 50 mmol/l-nél a duzzadásfok már az alacsonyabb hőmérsékleteken is valamivel kisebb. A gélkollapszus igen éles és lényegesen alacsonyabb hőmérsékletnél következik be, mint vízzel.

A fenolok a tiszta víz jóoldószer tulajdonságát elrontják (vö. G7. ábra), azaz a polimerláncok solvatációja a fenoltartalmú oldatokban kevésbé preferált. Minél több az OH-csoport, annál erősebb a hatás. Az egyes fenolok eltérő oldhatósága nem játszik szerepet az oldószer minőségének megváltoztatásában: a lényegesen nagyobb oldhatóságú rezorcin hatása nagyobb, mint a fenolé, a fenolnál is rosszabbul oldódó florogluciné még nagyobb.

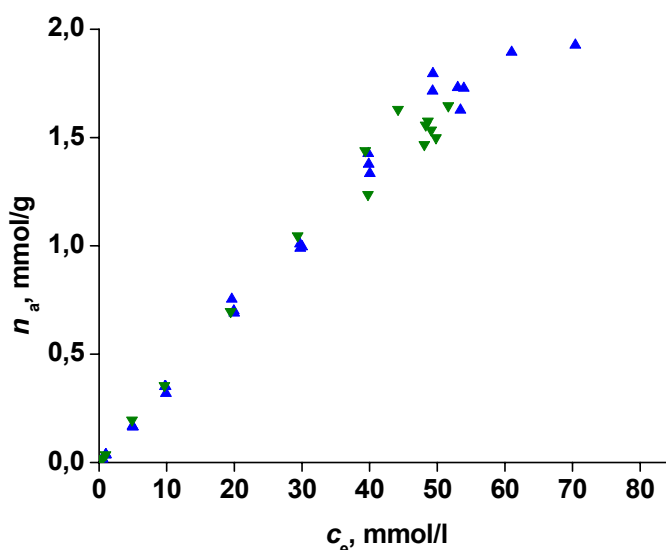


G25. ábra Különböző mértékben térhálósított PNIPAA gél duzzadási tulajdonságainak változása a hőmérséklettel híg és tömény (5 és 50 mmol/l kiindulási koncentráció) rezorcinoldatban 75 (■), 100 (▲), 125 (▼), 150 (◇), 175 (△), 200 (▼) [monomer]/[térhálósító] arány esetén

G3.2.3 Szorpció vizes fenololdatokból

A száraz gél tömegre vonatkoztatott fenol ill. rezorcin adszorpciók izotermáit a G26. ábra mutatja. A 0 - 45 mmol/l intervallumban mind a fenol, mind a rezorcin esetén azonos egyenest kaptunk: $n_a = 0,031c_e$ (c_e az egyensúlyi fenol- ill. rezorcin-koncentráció a szabad folyadékfázisban, $R^2 = 0,9991$ a fenolra és $0,9978$ a rezorcinra). A fázisátalakulási koncentráció alatt tehát az adszorpció Henry-típusú. A

gélfázisban történő feldúsulás mértéke függetlennek bizonyult a hálópontsűrűségtől. Értéke a fenol esetén átlagosan 7, a rezorcin esetén 20%.



G26. ábra Vizes fenol (▲) és rezorcin (▼) adszorpció izotermája PNIPA gélen ([monomer]/[térhálósító] = 150), 20 °C-on

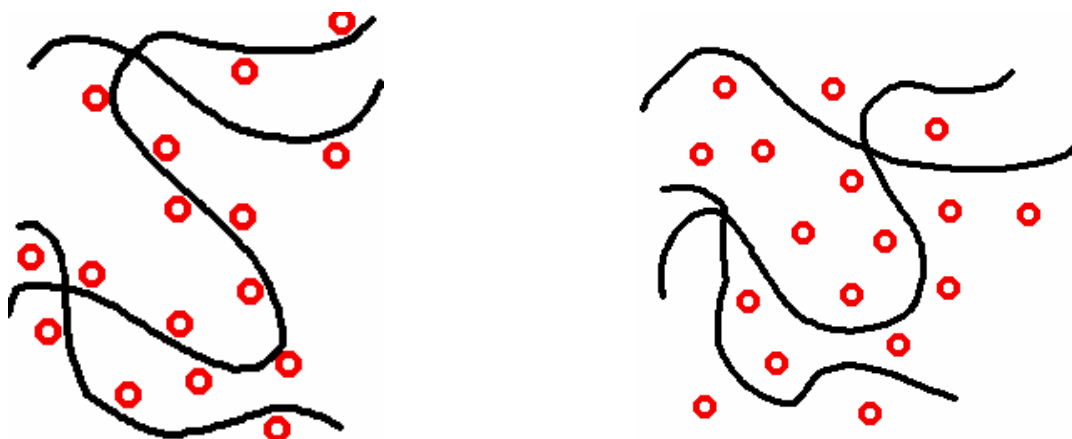
Fontosnak tartom megjegyezni, hogy a fenoloknak vízből történő eltávolítására legelterjedtebben alkalmazott kereskedelmi aktív szenek telítési adszorpció kapacitása, amint azt a disszertáció első felében vizsgáltuk, 2 - 3 mmol/g között változik. A PNIPA fenolfelvétele a fázisátalakulási koncentráció közelében ezzel összemérhető. Ha feltételezzük, hogy a 100 mmol/g oldat esetén mért hőeffektus csak a kismértékű duzzadásból és a fenol megkötődéséből származik, becsülhetjük a fenol adszorpció hőjét. A fenolfelvétel (100 mmol/l-nél 2,0 mmol/g) és a duzzadásfok mérések adatai alapján ez $-24,5$ kJ/mol nagyságrendűnek adódik.

A fenol szublimációs entalpiája $68,7 \pm 0,5$ kJ/mol, oldáshőjét vízben $10,7 \pm 0,5$ kJ/mol-nak mérték; ezek alapján szolvatációs entalpiája $-58,0 \pm 0,7$ kJ/mol [Guedes 2000]. Kalorimetriásan meghatározott adszorpció hője vizes oldatból aktív szénen -22 kJ/mol [Barton 1997] és $-30,1$ kJ/mol [Stöckli 2001]. A méréseink alapján becsült adszorpció hő tehát reális.

G3.2.4 DLS vizsgálatok

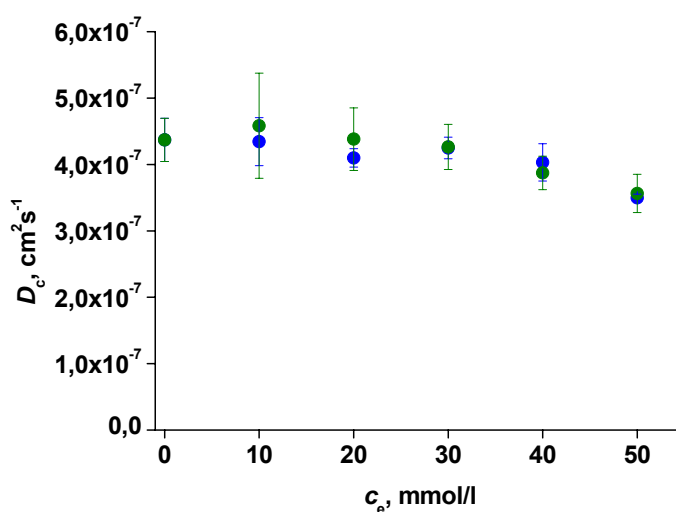
A vizsgálatok elsődleges célja az volt, hogy megállapítsuk, a fenolok milyen módon kötődnek a polimerhez (G27. ábra): van-e közvetlen kapcsolat a hálóláncok és a fenolok

között, és ha igen, az függ-e a fenolkoncentrációtól. Lehetséges az is, hogy a fenolok a polimerláncok közti térben helyezkednek el és a láncokat csak a tiszta víz szolvatálja. Az irodalom szerint [Ishidao 1997] a fenolok közvetlenül érintkeznek a polimerlánccal és a fázisátalakulás akkor következik be, ha gélbeli koncentrációjuk eléri az oldhatósági határt. Ennek ellentmondani látszik az a tapasztalatunk, hogy a fenolok egymáshoz képesti viselkedése inkább az OH-csoportok számától, semmint oldhatóságuktól függ.



G27. ábra Az fenolok lehetséges elhelyezkedése a polimerláncok környezetében. A baloldali kép illusztrálja a irodalom szerint várható kölcsönhatást

A G28. ábrán a DLS mérésekből számított $D_c = \Gamma/q^2$ kooperatív diffúziós együttható koncentrációfüggése látható különböző c_e egyensúlyi koncentrációjú fenol- ill. rezorcin-



G28. ábra A kooperatív diffúziós együttható változása PNIPA gélben ([monomer]/[térhálósító] = 150) vizes fenol (●) ill. rezorcin (●) oldatban, egyensúlyban, 20 °C

oldatok esetén $(\Gamma = -\left[\frac{d\ln(g(t))}{dt}\right]_{t \rightarrow 0})$, $g(t)$ a korrelációs függvény, $q = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$,

n a gél törésmutatója, λ a belépő fény hullámhossza (6328 Å) és θ a szórási szög) [László 2003].

A trend a fenol és a rezorcin esetén hasonló, a fázisátalakulási koncentráció (~50 mmol/l) felé közeledve mindkét esetben enyhén lefelé hajlik a görbe.

Közepesen híg polimeroldatokban a polimerláncok kooperatív diffúziós együtthatóját a

$$D_c = \frac{\partial \Pi / \partial \phi}{f} \quad (G17)$$

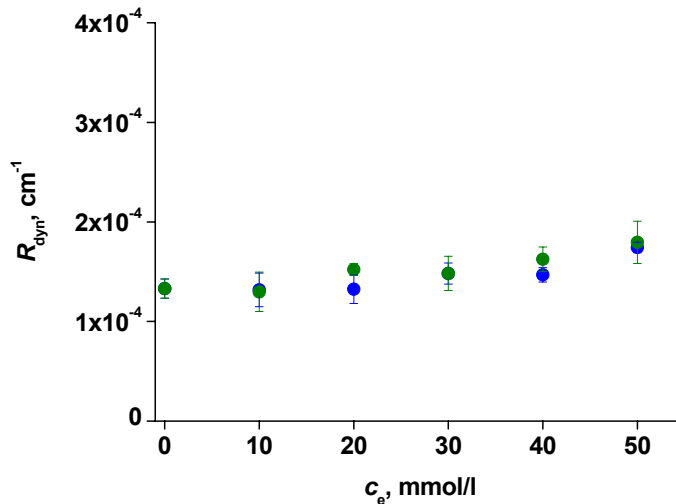
összefüggéssel írhatjuk le (f a duzzasztó folyadékban mozgó láncok sűrűségi együtthatója, Π az ozmózisnyomás). Gélek esetén $\Pi = \omega + G$ (ω az izotróp duzzadási nyomás, a G rugalmassági moduluszt korábban már definiáltuk). A $\partial \Pi / \partial \phi$ differenciál a mérési geometriák különbségét figyelembe vevő M_{os}/ϕ aránnyal helyettesítendő. Az M_{os} longitudinális ozmotikus modulusz az alábbi kifejezéssel adható meg:

$$M_{os} = \phi \partial \omega / \partial \phi + 4G/3. \quad (G18)$$

A hőmozgás miatt bekövetkező fényszóródást az R_{dyn} Rayleigh-aránnyal jellemezhetjük:

$$R_{dyn} = K \frac{k_B T \phi^2}{M_{os}} \quad (G19)$$

(K az optikai paramétereket tartalmazó konstans). Méréseink alapján R_{dyn} nem függ a szórás szögétől. Koncentrációfüggését a G29. ábrán láthatjuk.



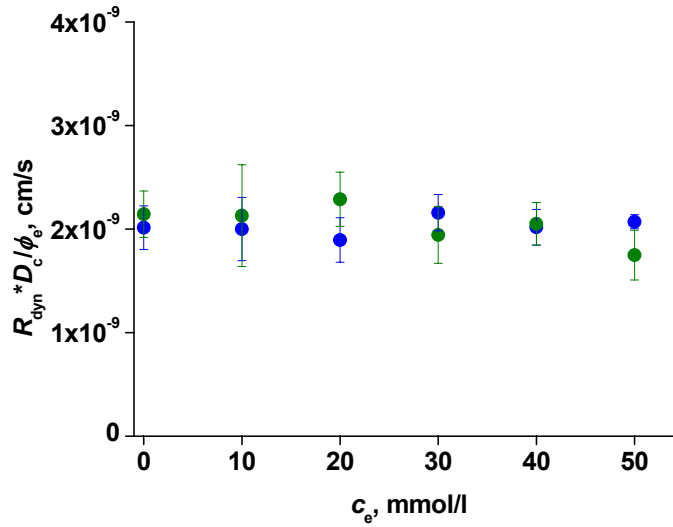
G29. ábra R_{dyn} koncentrációfüggése vizes fenol (●) ill. rezorcin (●) oldattal egyensúlyban lévő PNIPAA gélben ([monomer]/[térhálósító] = 150) 20 °C-on

Kölcsönhatások hidrogélekben

R_{dyn} koncentrációfüggése a diffúziós együtthatóval ellentétes, azaz a koncentráció növekedésével kismértékű növekedés látható. Ennek oka, hogy a fázisátalakuláshoz közeledve M_{os} csökkenni kezd.

A diffúziós állandó és a *Rayleigh*-arány koncentrációra normált szorzata állandó hőmérsékleten független M_{os} -tól és csak a fluktuáló egységek méretét implicite tartalmazó sűrűdési együtthatótól függ:

$$\frac{R_{\text{dyn}} D_c}{\phi_e} \approx \frac{1}{f}. \quad (\text{G20})$$



G30. ábra A $\frac{R_{\text{dyn}} D_c}{\phi}$ kifejezés koncentrációfüggése fenol (●) és rezorcin (●) vizes oldatában

A G30. ábra alapján a mérési eredményeinkből számított értékek függetlenek az egyensúlyi koncentrációtól. Így a gélek duzzadt állapotában az f sűrűdési együttható a mérési hibahatáron belül független a fenolok koncentrációjától, azaz a polimerláncok mozgása független a fenol ill. rezorcin koncentrációjától és minőségétől (kémiai tulajdonságaitól). A diffúziós együtthatónál tapasztalt koncentrációfüggés (G28. ábra) így kizárólag termodinamikai eredetű. A vizsgált terner rendszerek esetén a gél duzzadt állapotában fennálló kölcsönhatást tehát a G27. ábra jobboldali sémája szemlélteti helyesen. A kísérleti eredmények értelmezésére az FH átlagtér-elmélet dimenziómentes paramétereit használtuk.

A módosított FH egyenlet alapján [Flory 1953, Treloar 1975] a duzzadási nyomás a

$$\omega = -(RTV_1)[\ln(1 - \phi) + \phi + \chi_1 \phi^2 + \chi_2 \phi^3] - G_0 \phi^{1/3} \quad (\text{G21})$$

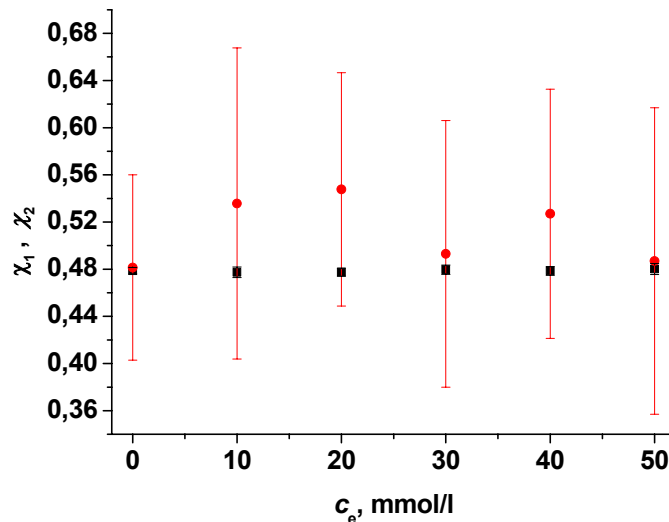
Kölcsönhatások hidrogélekben

kifejezéssel írható le (χ_1 és χ_2 a másod- ill harmadrendű kölcsönhatási paraméter, G_0 a G rugalmassági modulusz száraz gél állapotra extrapolált értéke). Termodinamikai egyensúlyban ω értéke 0, így az összefüggésből a χ_i kölcsönhatási paraméterek meghatározhatók. A fenti összefüggésből

$$\chi_1 + \chi_2 \phi_e = -\frac{1}{\phi_e^2} \left[\frac{G_0 \phi_e^{1/3} V_1}{RT} + \ln(1 - \phi_e) + \phi_e \right]. \quad (G22)$$

A különböző térhálósűrűségű gélekkel nyert egyensúlyi duzzadási adatokból a G22 egyenlet jobboldalát a ϕ_e függvényében ábrázoltuk. A pontokra illesztett egyenes tengelymetszete ill. meredeksége adja meg χ_1 és χ_2 értékét.

A G31 - G32. ábrán mutatjuk be ezeknek a paramétereknek az értékeit az egyensúlyi fenol- ill. rezorcinkoncentráció függvényében.

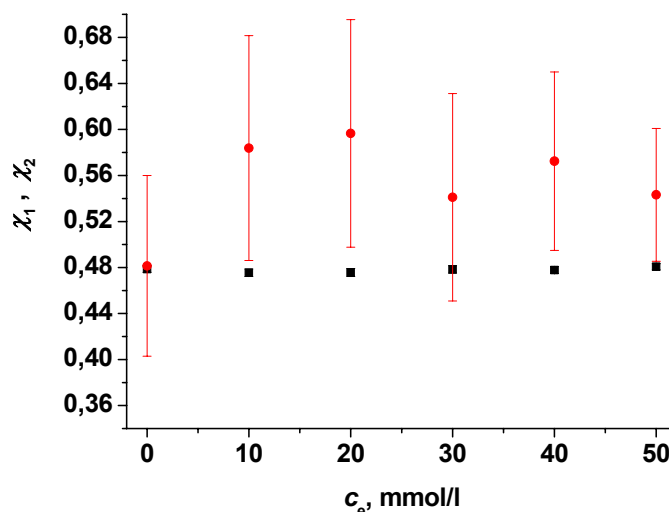


G31. ábra A módosított FH egyenletből illesztett kölcsönhatási paraméterek vizes fenololdatban duzzasztott különböző térhálósűrűségű PNIPAA gélek esetén 20 °C-on. ■: χ_1 , ●: χ_2 . A középpontok átlagértéke: $\chi_1 = 0,479 \pm 0,001$ és $\chi_2 = 0,51 \pm 0,03$.

Ezek az ábrák jól jelzik, hogy χ_1 meghatározásának hibája mindkét esetben sokkal kisebb, mint χ_2 -é. A szóráson belül a kölcsönhatási paraméterek sem a fenol sem a rezorcin esetén nem mutatnak koncentrációfüggést, a G22. ábrán látható duzzadásfok koncentrációfüggéssel összhangban. Ezek szerint, a fenol és a rezorcin esetén a fázisátalakulási koncentrációnál kisebb koncentrációk esetén az aromás molekula nem módosítja az oldószer termodinamikai minőségét. A változás csak a fázisátalakulási koncentráció közvetlen közelében és hirtelen következik be. Ugyanakkor, meg

Ezek az ábrák jól jelzik, hogy χ_1 meghatározásának hibája mindkét esetben sokkal

Kölcsönhatások hidrogélekben



G32. ábra A módosított FH egyenletből illesztett kölcsönhatási paraméterek vizes rezorcinoldatban duzzasztott különböző térhálósűrűségű gélek esetén 20 °C-on.

■: χ_1 , ●: χ_2 A középpontok átlagértéke: $\chi_1 = 0,478 \pm 0,002$ és $\chi_2 = 0,55 \pm 0,04$.

kisebb, mint χ_2 -é. A szóráson belül a kölcsönhatási paraméterek sem a fenol sem a rezorcin esetén nem mutatnak koncentrációfüggést, a G22. ábrán látható duzzadásfok koncentrációfüggéssel összhangban. Ezek szerint, a fenol és a rezorcin esetén a fázisátalakulási koncentrációnál kisebb koncentrációk esetén az aromás molekula nem módosítja az oldószer termodinamikai minőségét. A változás csak a fázisátalakulási koncentráció közvetlen közelében és hirtelen következik be. Ugyanakkor, meg kell jegyezni, hogy a G31 - G32. ábra nem tükrözi azt a különbséget, ami a fenol és a rezorcin között a G22. ábrán tapasztalható: már a fázisátalakulási koncentráció alatti tartományban koncentrációfüggő a duzzadás. A különbség még erőteljesebb a floroglucin esetében, amint ezt a G22. ábra mutatja. A többszörösen OH-szubsztituált aromás molekulák klasztereket hozhatnak létre a gélen belül. Ennek eredményeképpen a gél szerkezete inhomogénné válik, a koncentráció helyről helyre változik. Ennek megfelelően az FH-egyenlet megfogalmazta egyensúlynak lokálisan is teljesülnie kell, ez pedig az egész géltre nézve nem egyetlen diszkrét ϕ -értéket, hanem egy ϕ -eloszlást jelent: a fázisátalakulási koncentráció helyett egy koncentrációeloszlás mentén történik a fázisátmenet, amint azt a G20. ábra ill. az annak fázisátmeneti szakaszára illesztett függvény $\partial\phi/\partial c$ deriváltjának a OH-csoportok számának növekedésével egyre szélesedő átmenete mutatja (G22. ábra, G5. táblázat). A G31 - G32. ábrán a kölcsönhatási paraméterek koncentrációfüggetlensége azt jelzi,

hogy ennek az eloszlásnak az átlagértéke független a duzzasztófolyadék egyensúlyi fenol- ill. rezorcinkoncentrációjától.

A duzzadási, kalorimetriás és DLS vizsgálatok eredményeit összevetve megállapíthatjuk, hogy a fázisátalakulási koncentráció alatt (fenolra 20 °C-on ~50 mmol/l) nem alakul ki a fenol és a polimer-láncok között a fényszórás-mérésekkel érzékelhető kapcsolat. Így a kalorimetriásan a 40 mmol/l koncentrációnál tapasztalható exoterm hőeffektus valószínűleg más, pl. a fenol – víz kölcsönhatás megváltozásából származik.

A részfolyamatok pontos megértéséhez további kalorimetriás és duzzadási mérésekre, és újabb kísérleti módszerekre (pl. neutronszórás, fluoreszcencia-spektroszkópia, *Raman*-spektroszkópia) van szükség.

G4 Összefoglalás – Új eredmények:

PNIPA – víz biner rendszerek:

1. Mikrokalorimetriás vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a 10 - 35 °C hőmérséklet-tartományban a nehézvíz termodinamikai értelemben jobb oldószere a PNIPA gélnek, mint a könnyűvíz.
2. A fázisátalakulási hőmérséklet környezetében végzett mikrokalorimetriás, DLS és SAXS vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a fázisátalakulás két jelentősen eltérő időállandójú folyamatból tevődik össze. Az első, termodinamikailag kontrollált lépésben az oldószer kipréselődik a polimerláncok közül, melyek ezzel egyidejűleg, igen gyorsan, durva felületű szórósíkká tapadnak össze, $D_s = 2,3$. A felületek közé több μm kiterjedésű vízrégiók rekednek. A második lépés kinetikusan kontrollált. A mozgásukban korlátozott láncok igen lassú relaxációja a felület kisímulásához vezet ($D_s = 2$).
3. Meghatároztuk a PNIPA kollapszus két lépésének kölcsönös diffúziós együttthatóját. A gyors folyamatra ennek értéke $\approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, a kinetikailag kontrollált lassú relaxációra $\approx 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ nagyságrendű.
4. Igazoltuk, hogy a vizes PNIPA gélkollapszusa során buborékszerű struktúra képződik, mely kb. 10 nm vastagságú gélfilm-falakkal elválasztott több száz nm kiterjedésű vízrégiókból áll.

PNIPA – víz – fenol terner rendszerek:

1. Különböző térhálósűrűségű PNIPA hidrogélek egyensúlyi izotermáinak vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a dúsulás mértéke (szelektivitás) sem a fenol, sem a rezorcin esetén nem függ a térhálósítás mértékétől.
2. A vízben jelentősen különböző oldhatóságú három fenolszármazék, a fenol, rezorcin és floroglucin vizes oldatából PNIPA gélen történő megkötődését vizsgálva nem tapasztaltunk az oldhatóságukkal akárcsak kvalitatíve is kapcsolatba hozható viselkedést. Ennek alapján kizárhatjuk, hogy a fenolok feldúsulása a gélben – a „klasszikus” adszorpcióval analóg módon (vö. *Lundelius*-szabály) – kapcsolatba hozható az oldhatóságukkal.
3. Megállapítottuk, hogy a fenol és a rezorcin adszorpciós viselkedését PNIPA gélen a fázisátalakulási koncentráció alatti tartományban *Henry*-típusú, azaz lineáris izotermával írhatjuk le.

4. A PNIPA gél fenol- ill. rezorcin szorpciós kapacitása (kb. 2 mmol/g) a fázisátalakulási koncentráció közelében összemérhető a kereskedelmi aktív szenek megkötőképességével.
5. A vízben oldott fenolok koncentrációját növelve a duzzadt PNIPA hidrogélben igen éles elsőrendű fázisátalakulás következik be. Megállapítottuk, hogy adott hőmérsékleten ez a koncentráció függ a hidroxí-szubsztitúció mértékétől. Az OH-csoportok számának növekedésével a fázisátmenetet kiváltó aromás koncentráció csökken és ezzel együtt a koncentráció indukált fázisátmenet élessége is.
6. A koncentrációindukált fázisátalakulás az általunk vizsgált rendszereknél a tiszta oldószerben tapasztalt fázisátalakulási hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleten következik be.
7. A PNIPA – víz – fenol ill. – rezorcin kölcsönhatással összefüggő számos jelenségben az oldott komponens koncentrációja mellett annak kémiai természete, nevezetesen az OH-szubsztitúció mértéke, is szerepet játszik. PNIPA – víz – floroglucin rendszereken kapott eredmények ezt még nyilvánvalóbbá tették.
8. Dinamikus fényszórási vizsgálatokat végeztünk annak kiderítésére, hogy duzzadt állapotban milyen kölcsönhatások érvényesülnek a PNIPA – víz – fenol ill. – rezorcin terner rendszerben. Meghatároztuk a kooperatív diffúziós együttható (D_c) és a Rayleigh-szórás (R_θ) koncentrációfüggését.
9. Megállapítottuk, hogy a $D_c R_\theta / \phi$ kifejezés és így a vele fordítottan arányos sűrűlási együttható független a szabad folyadékfázis egyensúlyi koncentrációjától. Tehát a sűrűlási együttható által implicite tartalmazott hidrodinamikai méret is koncentrációfüggetlen. A vízben oldott fenolok a fázisátalakulási koncentráció alatt detektálhatóan nem lépnek kapcsolatba a polimerláncokkal.
10. A duzzadási, kalorimetriás és DLS vizsgálatok eredményeit összevetve megállapítottuk, hogy mivel a fázisátalakulási koncentrációnál kisebb koncentrációknál nem alakul ki a fenol és a polimerláncok között a fényszórásméréssel érzékelhető közvetlen kapcsolat, a fázisátmeneti koncentrációt megelőző kalorimetriásan tapasztalható exoterm hőeffektus valószínűleg nem a fenol – gél, hanem más, pl. a fenol – víz kölcsönhatás megváltozásából származik.

G5 Irodalomjegyzék

- Afroze, F., Nies, E., Berghmans, H. *J. Mol. Struct.* **2000**, 554, 55.
- Amiya, T., Hirokawa, Y., Hirose, Y., Li, Y., Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 2379.
- Badiger, M. V., Lele, A. K., Bhalerao, V. S., Varghese, S., Mashelkar R. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 1175.
- Bale, H.D., Schmidt, P.W. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 596.
- Barton, S.S., Evans M.J.B., MacDonald, J.A.F. *Polish J. Chem.* **1997**, 71, 651.
- Coughlan, D. C., Quilty, F. P., Corrigan, O. I. *J. Cont. Rel.* **2004**, 98, 97.
- de Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell, Ithaca 1979.
- Dhara, D., Chatterji P.R. *Polymer*, **2000**, 41, 6133.
- Dusek, K., Prins, W. *Adv. Polym Sci.* **1969**, 6, 1.
- Everett, D. H. *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Society of Chemistry, **1988**
- Feil, H., Bae, Y. H., Feijen J., Kim S. W. *Macromolecules* **1993**, 26, 2496.
- Filipcsei, G. *PhD értekezés*. Budapest, **2003**.
- Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 108.
- Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell, Ithaca, NY, **1953**.
- Geissler, E., Hecht, A.M. *J. Physique (Paris)* **1978**, 39, 955.
- Geissler, E., Hecht, A.M. *Macromolecules* **1980**, 13, 1276.
- Gilányi, T., Varga, I., Mészáros, R., Filipcsei, G., Zrínyi, M. *Langmuir*, **2001**, 17, 4764.
- Gotoh, T., Okamoto, H., Sakohara, S. *J. Chem. Eng. Jap.* **2004**, 37(2), 347.
- Grinberg, N. V., Dubovik, A. S., Grinberg, V. Y., Kuznetsov, D. V., Makhaeva, E. E., Grosberg, A. Y., Tanaka, T. *Macromolecules* **1999**, 32, 1471.
- Guedes, R.C., Costa Cabral, B. J., Martinho Simoes, J. A., Diogo, H. P. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6062.
- Hirokawa, Y., Tanaka T. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 6379.
- Hofmeister, F. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol. (Leipzig)* **24** (1888) 247-260,
- Holm, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(3), 916.
- Horkay, F., Zrínyi, M. *Macromolecules* **1982**, 15, 1306.
- Horkay, F., Nagy, M. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1982**, 109, 415.
- Horkay, F., Geissler, E., Hecht, A.M., Zrínyi, M. *Macromolecules* **1988**, 21, 2589.
- Horkay, F., Stanley, H.B., Geissler, E., King, S.M. *Macromolecules* **1995**, 28, 678.
- Horkay, F., Bassar, P.J., Hecht, A.M., Geissler, E. *Macromolecules* **2000**, 33, 8329.
- Inomata, H., Goto, S., Otake, K., Saito, S. *Langmuir* **1992**, 8, 687.
- Ishidao, T., Song, I. *Fluid Phase Equil.* **1997**, 136, 163.
- Kawasaki, H., Sasaki, S., Maeda, H. *Langmuir* **1998**, 14, 773.
- Kobiki, Y., Suzuki, A. *Int. J. Adhesion Adhesives* **1999**, 19, 411.
- Koga, S., Sasaki, S., Maeda, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4105
- Kokufuta, E., Zhang Y. *Macromolecules* **1993**, 26, 1053.
- Kosik, K. *Diplomamunka*. Budapest, **2003**.
- Langevin, D., Rondelez, F. *Polymer* **1978**, 19, 875.
- László, K., Kosik, K., Rochas, C., Geissler, E. *Macromolecules* **2003**, 36, 7771.
- László, K., Kosik, K., Geissler, E. *Macromolecules* **2004**, 37, 10067.
- Lele, A. K., Badiger, M. V., Hirve, M. M., Mashelkar R. A. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 50, 3535.
- Li, S. K., D'Emanuelli, A. *Int. J. Pharm.* **2003**, 267, 27.
- Li, Y., Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 5161.
- Matsuo, E.S., Tanaka, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1695.
- Mikosch, W., Geissler, E. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, 102, 1589.
- Mooney, M. J. *Appl. Phys.* **1940**, 11, 582.
- Mumick, P. S., McCormick, C. L. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, 34, 1419.
- Murase, Y., Onda, T. *Macromolecules* **1999**, 32, 8589.
- Murase, Y., Onda, T., Tsujii, K., Tanaka T. *Macromolecules* **1999**, 32, 8589.
- Murase, Y., Onda, T., Tsujii, K., Tanaka T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 2543.
- Nishio, I., Reina, J.C., Bansil, R. *Phys Rev Lett.* **1987**, 59, 684.
- Okano, T. *Biorelated Polymers and Gels*, Academic Press, **1998**
- Otake, K., Inomata, H., Konno, M., Saito, S. *Macromolecules* **1990**, 23, 283.
- Park, T.G., Hoffman, A.S. *Macromolecules* **1993**, 26, 5045.
- Perry, J.H. *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York 1966.
- Porod, G. In *Small Angle X-ray Scattering*, Glatter, O., Kratky, O., Eds., Academic Press, London **1982**.

- Sakai, M., Satoh, N., Tsujii K. *Langmuir* **1995**, 11, 2493.
- Salmerón Sánchez, M., Hanyková, L., Ilavsky, M., Monleón Pradas, M. *Polymer*, **2004**, 45, 4087.
- Schild, H. G., Tirrel, D. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4352.
- Schild, H. G., Muthukumar, M., Tirrel D. A. *Macromolecules* **1991**, 24, 948.
- Schild, H. G., Tirrel, D. A. *Langmuir* **1991**, 7, 665.
- Schild, H. G. *Progr. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163.
- Shibayama, M., Tanaka, T., Han, C. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 6829.
- Shibayama, M., Morimoto, M., Nomura, S. *Macromolecules* **1994**, 27, 5060.
- Shibayama, M., Mizutani, S., Nomura S. *Macromolecules* **1996**, 29, 2019.
- Shibayama, M., Shirotani, Y., Hirose, H., Nomura, S. *Macromolecules* **1997**, 30, 7307.
- Shin, B. C., Jhon, M. S., Lee, H. B., Yuk, S. H. *Eur. Polym. J.* **1998**, 34, 1675.
- Stöckli, F., López-Ramón, M.V., Moreno-Castilla, C. *Langmuir* **2001**, 17, 3301.
- Suetoh, Y., Shibayama, M. *Polymer*, **2000**, 41, 505.
- Suzuki, H., Kokufuta, E. *Coll. Surf. A.* **1999**, 147, 233.
- Suzuki, H., Suzuki, A. *Coll. Surf. A.* **1999**, 153, 487.
- Suzuki, Y., Tomogana, K. *Polym. Gels Networks* **1996**, 4, 129.
- Suzuki, Y., Suzuki, N., Takasu, Y., Nishio, I. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 5890.
- Suzuki, Y., Suzuki N. *J. Chem. Phys.* **1997**, 15, 5890.
- Swislow, G., Sun, S. T., Nishio, I., Tanaka T. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 44, 796.
- Szilágyi, A. *Diplomamunka*. Budapest, **2001**.
- Tanaka, T., Hocker, L.O., Benedek, G.B. *J.Chem. Phys.* **1973**, 59, 5151.
- Tanaka, T. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 40, 820.
- Tanaka, T., Fillmore, D.J. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 1214.
- Tanaka, T. *Science*, **1982**, 218, 467
- Treloar, L.R.G. *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon, Oxford 3rd Ed. 1975.
- Varelas, C.G., Steiner, C.A. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. Ed.*, **1992**, 30, 1233.
- Wall, F. T., Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 1435.
- Won, J., Onyenemezu, C., Miller, W.G., Lodge, T.P. *Macromolecules* **1994**, 27, 7389.
- Zrínyi, M., Molnár, T., Horváth, E. *Polymer* **1981**, 22, 429.
- Zrínyi, M., Wolfram, E. *J. Coll. Int. Sci.* **1982**, 90(1), 34.
- Zrínyi, M. *Kandidátusi értekezés*, Budapest, **1984**
- Zrínyi, M. *A fizikai kémia alapjai I.* Műszaki Kiadó, Budapest, **2004**

G6 A Kölcsönhatások hidrogélekben rész alapjául szolgáló közlemények

Folyóiratcikkek:

- G1 **László K.**, Kosik K., Filipcsei G., Zrínyi M.: Interaction of non-ionic hydrogels with weak aromatic acids. *Macromolecular Symposia* 200, 181-190, 2003
- G2 Kosik K., Geissler E., Zrínyi M., **László K.**: Interaction of non-ionic hydrogels with small aromatic molecules. *Polymers for Advanced Technologies* 14, 1-5, 2003
- G3 **László K.**, Kosik K., Rochas C., Geissler E.: Phase transition in poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels induced by phenols. *Macromolecules* 36(20), 7771-7776, 2003
- G4 **László K.**, Kosik K., Geissler E.: High-sensitivity isothermal and scanning microcalorimetry in PNIPA hydrogels around the volume phase transition. *Macromolecules* 37(26), 10067-10072, 2004

Konferenciakiadványok:

- G5 Geissler E., Hecht A. M., Horkay F., **László K.**, Kosik K., Morfin I.: Light, small angle neutron and X-ray scattering from gels. *GelSympo2003 5th Gel Symposium Polymer Gels: Fundamentals and Nano-fabrications*. November 17-21, 2003 Kashiwa, Japan. CD ROM of Extended Abstracts I-18
- G6 Geissler E., **László K.**: Determination of pore structure in activated carbons by SAXS and gas adsorption. *PORANAL2004, Balatonfüred*, 2004. szept. 5-7. CD ROM of Extended Abstracts
- G7 **László K.**, Kosik K., Geissler E.: Poly(NIPA) Hydrogels for potential phenol control in water management. *PORANAL2004, Balatonfüred*, 2004. szept. 5-7. CD ROM of Extended Abstracts L22.

továbbá 12 előadás nemzetközi konferenciákon.

A kandidátusi fokozat megszerzése óta megjelent egyéb közlemények

Könyvrészlet:

László K.: Adsorption of neutral species and surfactants from aqueous and organic media. in Radiotracer Studies of Interfaces Interface Science and Technology, Volume 3. Ed.: G. Horányi, Elsevier, pp. 125-140, 2004

Folyóiratcikkek:

László K., Bóta A., Nagy L.G.: Characterization of Activated Carbons from Waste Materials by Adsorption from Aqueous Solutions. Carbon 35(5), 593-598, 1997

Bóta A., László K., Nagy L.G., T. Copitzky: Comparative Study of Active Carbons from Different Precursors. Langmuir, 13, 6502-6509, 1997

László K., Bóta A., Nagy L.G., Cabasso I.: Porous Carbon from Polymer Waste Materials. Colloids and Surfaces A 151(1-2), 311-320, 1999

Rohrsetzer S., Annus S., Erdélyi J., Baksay M., László K.: Víztartalmú papíripari cellulózrostok kolloidkémiai szerkezetének megállapítása molekuláris kolloid és durva részecskék adszorpciójával illetve adhéziójával I. Kismolekulák adszorpciója. Magyar Kémiai Folyóirat, 105(3), 83-89, 1999

Mészáros R., Nagy M., Varga I., László, K.: Nonequilibrium Aspects of Adsorption from a Dilute Aqueous Solution of 1-Propanol onto Activated Carbon: Interrelation between the Sorbent. "Concentration" Effect and Metastability Langmuir, 15, 1307-1312, 1999

László K.: Géza Schay 1900 – 1991 Journal of Dispersion Science and Technology 20(7), 1681. 1999

László K., Bóta A., Nagy L.G.: Comparative Adsorption Study on Carbons from Polymer Precursors. Carbon, 38(14), 1965-1976, 2000

Petró J., Bóta A., László K., Beyer H., Kálmán E., Dódony I.: A new alumina-supported, not pyrophoric Raney-type Ni-catalyst. Applied Catalysis A: General 190, 73-86. 2000

Petró J., László K., Vida L., Kiss J., Mink J.: Palladium as a Catalyst in a Polycondensed Matrix, Part 1. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 71(1), 153-158, 2000

László K., Annus S., Erdélyi J., Rohrsetzer S.: Cellulózrostok fajlagos felületének meghatározása molekulaadszorpcióval. Magyar Kémiai Folyóirat, 106(7), 262-269, 2000

Petró J., Bóta A., László K., Beyer H., Kálmán E., Dódony I.: Új alumínium-oxid-hordozós nempiroforos Raney-típusú katalizátor. Magyar Kémikusok Lapja 55, 318-322, 2000

Tánczos I., Borsa J., Sajó I., László K., Juhász Z.A., Tóth T.: Effect of tetramethylammonium hydroxide on cotton cellulose compared to sodium hydroxide. Macromolecular Chemistry and Physics, 201, 2550-2556, 2000

Pászli I., László K.: Stagnation phenomenon of solid/fluid interfaces. Progress in Colloid and Polymer Science, 117, 51-55, 2001

Petró J., László K., Kiss J.T., Mink J.: Palladium as a Catalyst in a Polycondensed Matrix, Part 2. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 73(1), 187-197, 2001

Székely E., Simándy B., László K., Fogassy E., Pokol G., Kmecz: I.: Effect of Achiral Support on the Resolution of Tetramisole by Supercritical Fluid Extraction Tetrahedron. Asymmetry, 13, 1429-1434, 2002

Petró J., Schay Z., László K., Kiss J.: Palladium as catalyst in polycondensed matrix, part III. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 76 (2), 383-392, 2002

Móczó J., Fekete E., László K., Pukánszky B.: Aggregation of Particulate Fillers: Factors, Determination, Properties. Macromolecular Symposia, 194, 111-124, 2003

László K., Bóta A., Dékány I.: Effect of heat treatment on synthetic carbon precursors. Carbon, 41(6), 1205-1214, 2003

Pászli I., László K.: Individual Variables in Capillarity. Colloid and Polymer Sci. 282, 243-249. 2004

Pászli I., László K.: The Extended Capillary Theory. Progress in Colloid and Polymer Science 125, 144-150, 2004

Onyestyák G., László K., Rees L. V. C.: Molecular sieve honeycomb for air separation from *Picea abies*. Helvetia Chimica Acta, 87, 1888-1893, 2004

Pászli I., László K.: State equation of the boundary layer. Progress in Colloid and Polymer Science 125, 142-143, 2004

Pászli I., László K.: A kapillaritás-elmélet individuális fizikai mennyiségei. Magyar Kémiai Folyóirat, 109-110 (2) 76-91, 2004

Egyéb közlemények

- Sáfrány Á., Beiler B., **László K.**, Svec F.: Control of pore formation in macroporous polymers during radiation polymerization and cross-linking. *Polymer, elfogadva*
- László K.**, Onyestyák G., Rochas C., Geissler E.: Honeycomb Carbon Monoliths from *Pinus sylvestris*. *Carbon, benyújtva*

Konferenciakiadványok:

- László K.**, Bóta A., Simay Á. et al: Application of Activated Carbon from Waste Material in Waste Water Treatment. Challenges and Innovations in the Management of Hazardous Waste VIP 52. Washington D. C. pp. 227 -242, 1995
- László K.**, Nagy L.G., Takács M., Pálincás J.: Calorimetric Study of Washing and Rinsing. Proceedings of 4th Hungarian Congress on Cosmetics and Household Chemicals. Budapest, pp. 440-447, 1997
- Perdi Sz., Sallay P., Borsa J., **László K.**: Soiling and Washing of Cotton Fabrics (Pamutszövetek szennyeződése és moshatósága). *Magyar Textiltechnika - LI. évfolyam, IN-TECH-ED '98 különszám.* pp.128-134
- László K.**, Rohrsetzer S., Erdélyi J., Annus S.: Determination of the Specific Surface Area of Cellulose Fibres by Sorption Method. COST Action E11 Workshop, Grenoble Franciaország, 30 November – 1 December 2000. Book of Abstracts II. pp.
- László K.**, Rohrsetzer S., Telegdi J., Annus S.: Surface characterization of cellulose fibers COST Workshop, 2001. október 4-5, Espoo, Finnország Book of Abstracts pp 59-66.
- Makó A., Máté F., Tóth M., **László K.**, Németh T.: A különböző szabványos módszerek szerint mért agyagtartalom és néhány egyéb talajfizikai paraméter összefüggésének vizsgálata. XVI. Országos Környezetvédelmi Konferencia Siófok, 2002. szeptember 10-12. Kiadványa (II. szekció: Agrár-Környezetgazdálkodás) pp.231-240.
- Várszegi T., **László K.**: Water vapour evaporation of mushrooms (*Agaricus Bisporus*). 3th International Conference on Integrated Systems for Agri-Food Production (SIPA'03); November 20-22, 2003, Temesvár, Románia. Proceedings pp. 23-26
- Dredán J., Dávid Á.Z., Dinya M., Zelkó R., **László K.**, Antal I.: Surface characterisation of multicomponent pharmaceutical systems using physico-chemical methods predicting drug release. International Meeting on Pharmaceuticals, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Nuremberg, 15 - 18 March 2004, Proceedings pp. 169-170
- Onyestyák G., **László K.**: *Picea abies* – a Precursor for Molecular Sieve Honeycomb Monolith. Carbon2004 International Conference on Carbon, 2004. július 11-16., Providence (RI), USA, CD ROM of Extended Abstracts J012, pp. 4
- Czakkal O., Marthi K., **László K.**: Preparation and characterization of carbon gels. PORANAL2004, Balatonfüred, 2004. szept. 5-7. CD ROM of Extended Abstracts
- László K.**, Makó A., Czakkal O., Ulrich J., Subklew G.: Characterization of soils by physico-chemical methods. PORANAL2004, Balatonfüred, 2004. szept. 5-7. CD ROM of Extended Abstracts

továbbá közel 50 előadás nemzetközi konferenciákon